Alina Maiereanu

Memorator de Chimie pentru clasele 9-12



Booklet

Editura Booklet
CP 27-494, Bucureşti
www.booklet.ro
Tel.: 021 430.3095

Pentru comenzi:
tel: 021 430.3095
email: comenzi@booklet.ro
web: www.booklet.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
[illegible], ALINA
Memorator de chimie pentru clasele 9-12 / Alina [illegible]. - Bucureşti: Booklet, 2011
Bibliogr.
ISBN [illegible]

54

Lucrare executată la [illegible]
Str. Dr. [illegible]

1. LEGILE CHIMIEI

Legea conservării masei substanţelor (M. V. Lomonosov, A. L. Lavoisier - 1774)

Într-un proces chimic, suma maselor substanţelor care intră în reacţie este egală cu suma maselor substanţelor care rezultă din reacţie.

Legea conservării masei se verifică numai cu unităţi de masă şi stă la baza stabilirii formulelor, ecuaţiilor şi calculelor chimice.

Această lege este valabilă pentru reacţii chimice obişnuite. În reacţiile nucleare în care se degajă energii mari se aplică **legea conservării masei şi energiei:**

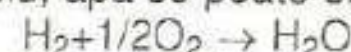
Suma maselor reactanţilor este egală cu suma maselor produşilor de reacţie plus deficitul de masă, dat de relaţia lui Einstein: $\Delta E=\Delta m \cdot c^2$

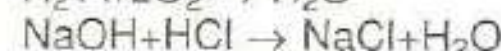
unde: ΔE este variaţia de energie
Δm este variaţia de masă (deficitul de masă)
c este viteza luminii ($c=3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$)

Legea proporţiilor definite (J. L. Proust - 1799)

Fiecare substanţă are o compoziţie constantă, indiferent de calea prin care a fost obţinută. Elementele care o compun se combină în proporţii de masă constante.

De exemplu, apa se poate obţine prin mai multe reacţii:


$H_2+1/2O_2 \rightarrow H_2O$


$NaOH+HCl \rightarrow NaCl+H_2O$


$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$

dar în toate cazurile raportul de combinare este H:O=2:16=1:8.

⇒ 1g hidrogen se combină cu 8g oxigen formând 9g apă.

⇒ un exces de hidrogen sau de oxigen în amestecul de reacţie rămâne necombinat.

Cantitatea în grame dintr-un element, care se combină cu 1g hidrogen sau 8g oxigen, se numeşte echivalent chimic al elementului respectiv.

Relația de calcul a echivalentului chimic:

$E = \frac{A}{n}$ unde: A este masa atomică a elementului
n este numărul de oxidare al elementului în combinația chimică.

Legea proporțiilor echivalente
(J. B. Richter și K. F. Wenczel - 1791)

Dacă m_A grame de A (cu masa atomică A_A) se combină cu m_B grame de B (cu masa atomică A_B) pentru a forma un compus AxBy, atunci: $\frac{m_A}{m_B} = \frac{x \cdot A_A}{y \cdot A_B} = \frac{E_A}{E_B}$.

Substanțele reacționează în cantități proporționale cu echivalenții lor chimici.

Calculul echivalentului chimic:

Substanța	Relația de calcul	Exemplu
Element	$E_{element} = \frac{A}{n}$	$E_{Na} = \frac{23}{1} = 23$
Oxid	$E_{oxid} = \frac{M_{oxid}}{nr._{atomi\ element} x N.O._{element}}$	$E_{Al_2O_3} = \frac{102}{2 \cdot 3} = 17$
Acid	$E_{acid} = \frac{M_{acid}}{nr.\ H^+ cedați}$	$E_{HCl} = \frac{36,5}{1} = 36,5$ $E_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49$
Bază	$E_{bază} = \frac{M_{bază}}{nr.\ H^+ acceptați}$ sau $E_{bază} = \frac{M_{bază}}{nr.\ grupări\ OH}$	$E_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40$ $E_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37$
Sare	$E_{sare} = \frac{M_{sare}}{nr.\ atomi\ metal\ X\ N.O.metal}$	$E_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{400}{2x3} = 66,66$
Oxidant sau Reducător	$E_{OX(red)} = \frac{M}{nr.\ electroni\ transferați}$	$Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$ $E_{Fe} = \frac{56}{1} = 56$

Legea proporțiilor multiple

Dacă două elemente reacționează între ele pentru a forma mai multe combinații, atunci diferitele cantități ale unui element care se combină cu aceeași cantitate din al doilea element, se găsesc între ele în rapoarte exprimate prin numere întregi și mici.

Exemplu:

Oxizii azotului	Masa azotului	Masa oxigenului	Raportul N:O
N_2O	28	16	7 : 4
NO	14	16	7 : 8
N_2O_3	28	48	7 : 12
N_2O_4	28	64	7 : 16
N_2O_5	28	80	7 : 20

Astfel, pentru 7g de azot, cantitățile de oxigen se află în raportul masic 4:8:12:16:20 sau 1:2:3:4:5.

Legea combinării în volume a gazelor

Volumele substanțelor simple, gazoase, care se combină, se află între ele și față de volumul substanței compuse gazoase rezultate din reacție, într-un raport de numere întregi și mici, dacă sunt măsurate în aceleași condiții de presiune și temperatură.

Exemple: 1 volum de hidrogen reacționează cu 1 volum de clor și rezultă 2 volume acid clorhidric;
2 volume de hidrogen reacționează cu 1 volum de oxigen și rezultă 2 volume de vapori de apă;
3 volume de hidrogen reacționează cu 1 volum de azot și rezultă 2 volume de amoniac.

Legea lui Avogadro (1811)

Volume egale de gaze diferite, aflate în aceleași condiții de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule.

Volumul ocupat de 1mol gaz în condiții normale (p=1atm și t=0°C) se numește **volum molar** și are valoarea:

$V_m = 22,4\ L \cdot mol^{-1}$ sau $V_m = 22,4 m^3 \cdot kmol^{-1}$.

Numărul lui Avogadro, N_A, reprezintă numărul de particule (atomi, molecule, ioni pozitivi, ioni negativi) conținute într-un mol de substanță:

$$\boxed{N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ particule/mol.}}$$

Legile gazelor ideale

Legea Boyle - Mariotte (legea compresibilității izoterme)

La temperatură constantă, produsul dintre presiune și volumul unei mase determinate de gaz este constant.

La T constant ($T_1=T_2$): $\boxed{p_1V_1=p_2V_2}$

Legea Gay-Lussac (legea dilatabilității izobare)

La presiune constantă, volumul ocupat de o masă determinată de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

La p constant ($p_1=p_2$): $\boxed{\dfrac{V_1}{V_2}=\dfrac{T_1}{T_2}}$

Relația dintre temperatura absolută, T, măsurată în grade Kelvin, și temperatura măsurată în grade Celsius, t, este dată de relația: $T=273+t$.

Legea Charles (legea dilatabilității izocore)

La volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută.

La V constant ($V_1=V_2$): $\boxed{\dfrac{p_1}{p_2}=\dfrac{T_1}{T_2}}$

Ecuația de stare a gazului ideal

Forma generală a legilor gazelor este: $\dfrac{pV}{T}=\dfrac{p_0V_0}{T_0}$

Pentru 1 mol gaz, $\dfrac{p_0V_0}{T_0}=R$, relația de mai sus devine $pV=RT$.

Produsul dintre presiunea și volumul unui mol de gaz este proporțional cu temperatura absolută a gazului.

R este constanta generală a gazelor perfecte și are diferite valori în funcție de unitățile parametrilor p, V, T:

$$R=\frac{1\text{atm}\cdot 22{,}4\text{L/mol}}{273\text{K}}=0{,}082\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$R=\frac{760\text{mmHg}\cdot 22400\text{cm}^3}{273\text{K}}=62400\frac{\text{cm}^3\cdot\text{mmHg}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$R=\frac{1{,}013\cdot 10^5\text{N/m}^2\cdot 22{,}4\text{m}^3\text{/kmol}}{273\text{K}}=8{,}31\cdot 10^3\frac{\text{J}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}$$

Pentru n moli de gaz: $\boxed{pV=nRT}$

Ecuația de stare a gazelor ideale permite să se determine prin calcul:

- masa molară a unui gaz:

$$\left.\begin{aligned} n&=\frac{pV}{RT}\\ n&=\frac{m}{M}\end{aligned}\right\}\Rightarrow pV=\frac{m}{M}RT\Rightarrow M=\frac{mRT}{pV}$$

- densitatea unui gaz:

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{pM}{RT}$$

Legea amestecurilor de gaze (J. Dalton, 1806)

La volum constant, presiunea totală a unui amestec de gaze (P) este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente:

$$P=p_1+p_2+\ldots+p_n$$

Presiunea parțială a unui gaz din amestec depinde de presiunea totală și de fracția sa molară: $p_1=x_1\cdot P$; $p_2=x_2\cdot P$ etc.

2. CALCULE CHIMICE

2.1. Mărimi utilizate în chimie

Unitatea atomică de masă, u, reprezintă a douăsprezecea parte din masa izotopului $^{12}_{6}C$:

$$1u = \frac{1}{12} m ^{12}_{6}C = 1{,}66054 \cdot 10^{-27} kg$$

Masa atomică relativă, A, este numărul care arată de câte ori masa atomului respectiv este mai mare decât unitatea atomică de masă.

Exemplu: $m_H = 1{,}66 \cdot 10^{-27}$kg; $A_H = \frac{m_H}{1u} = 1{,}008 = 1$

O substanță se reprezintă prescurtat prin formula chimică. Formula chimică indică:
- simbolurile elementelor chimice componente;
- raportul numeric al particulelor constituente (atomi sau ioni).

Masa moleculară a unei substanțe, M, se calculează pe baza formulei chimice ca sumă a maselor atomice ale elementelor componente, ținând seama de indicii numerici.

În calcul se utilizează valorile rotunjite ale maselor atomice, cu excepția masei atomice a clorului A_{Cl}=35,5.

Exemple: $M_{Ca(NO3)2} = A_{Ca} + 2(A_N + 3A_O) = 164$

$M_{CuSO4 \cdot 5H2O} = A_{Cu} + A_S + 4A_O + 5(2A_H + A_O) = 250$

Molul reprezintă cantitatea de substanță exprimată în grame care conține $6{,}023 \cdot 10^{23}$ particule (atomi, ioni, molecule).

Masa molară, M, reprezintă masa unui mol de substanță, este numeric egală cu masa moleculară și este exprimată în g/mol.

Exemplu: M_{HCl}=36,5g/mol

$M_{Ca(NO3)2}$=164g/mol

Numărul de moli de substanță, n, se calculează:

$$n = \frac{m}{M}$$

unde: m - masa de substanță (g)

M - masa molară a substanței (g/mol)

1kmol=10^3moli; 1mmol=10^{-3}moli

Numărul de particule, N, din n moli de substanță se calculează: $N = n \cdot N_A$.

Volumul ocupat de n moli de gaz se calculează: $V = n \cdot V_m$.

Densitatea, ρ, se calculează:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Densitatea absolută a unui gaz, ρ_0, reprezintă densitatea gazului aflat în condiții normale și se calculează:

$$\rho_0 = \frac{M}{V_m}$$

Densitatea relativă a unui gaz A față de alt gaz B se calculează: $d_B = \frac{M_A}{M_B}$.

Masa molară medie, $\overline{M}$, caracteristică unui amestec de gaze se calculează:

1. $\overline{M} = \frac{a_1}{100} \cdot M_1 + \frac{a_2}{100} M_2 + \ldots + \frac{a_n}{100} \cdot M_n$

unde: - $a_1, a_2, \ldots, a_n$ sunt procentele molare (procentele de volum) în care se găsesc gazele 1, 2, ... , n în amestec;
- $M_1, M_2, \ldots, M_n$ sunt masele molare ale gazelor.

2. $\overline{M} = x_1M_1 + x_2M_2 + \ldots + x_nM_n$

unde: $x_1, x_2, \ldots, x_n$ sunt fracțiile molare ale gazelor $x_i = \frac{\nu_i}{\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n}$ $i = \overline{1, n}$ $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$.

Exemplu: $\overline{M}_{aer}$=28,96g/mol.

2.2. Calcule pe baza formulelor chimice

Calculul raportului de masă pentru o substanță AxBy:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{x \cdot A_A}{y \cdot A_B}$$

unde: A_A, A_B sunt masele atomice relative ale elementelor A și B.

Calculul compoziției procentuale a unei substanțe:

Etape: - se calculează masa molară a substanței M;
- se calculează masa fiecărui element din 100g substanță.

Exemplu: M_{CuSO_4}=64+32+64=160g/mol

160g $CuSO_4$....64gCu....32gS....64gO
100g $CuSO_4$....a%Cu.....b%S.....c%O

$$a = \frac{64}{160} \cdot 100 = 40\%Cu$$
$$b = \frac{32}{160} \cdot 100 = 20\%S$$
$$c = \frac{64}{160} \cdot 100 = 40\%O$$

Calculul formulei chimice pe baza compoziției procentuale:

Etape: - se împarte fiecare procent la masa atomică a elementului respectiv obținându-se numărul de atomi-gram din 100g substanță;
- numerele obținute se împart la cel mai mic număr dintre acestea obținându-se formula substanței.

Exemplu: 40% Cu, 20% S, 40% O. Se consideră formula:

$$Cu: \frac{40}{64} = 0{,}625 \text{ atomi - gram Cu}$$
$$S: \frac{20}{32} = 0{,}625 \text{ atomi - gram S}$$
$$O: \frac{40}{60} = 2{,}5 \text{ atomi - gram O}$$

$$\left.\begin{aligned} Cu: x &= \frac{0{,}625}{0{,}625} = 1 \\ S: y &= \frac{0{,}625}{0{,}625} = 1 \\ O: z &= \frac{2{,}5}{0{,}625} = 4 \end{aligned}\right\} \Rightarrow CuSO_4$$

În cazul substanțelor organice prin aplicarea algoritmului prezentat se determină formula brută. Pentru calculul formulei moleculare este necesară cunoașterea masei moleculare.

Exemplu: Se cere formula substanței cu compoziția procentuală 60%C; 13,33%H; 26,67%O cunoscând masa moleculară a acesteia M=60. Se consideră formula CxHyOz.

$$\left.\begin{aligned} C: \frac{60}{12} &= 5 \text{ atomi-gram C; } x=\frac{5}{1{,}66}=3 \\ H: \frac{13{,}33}{1} &= 13{,}33 \text{ atomi-gram H; } y=\frac{13{,}33}{1{,}66}=8 \\ O: \frac{26{,}67}{16} &= 1{,}66 \text{ atomi-gram O; } z=\frac{1{,}66}{1{,}66}=1 \end{aligned}\right\} \Rightarrow (C_3H_8O)_n$$

$$M_{(C_3H_8O)_n} = n(3 \cdot 12+8+16) = 60n \Rightarrow 60n = 60 \Rightarrow n=1 \Rightarrow C_3H_8$$

Calculul formulei chimice pe baza raportului de masă a elementelor componente

Se procedează în modul prezentat mai sus.

Exemplu: Determinarea formulei chimice a substanței caracterizată prin raportul de masă Ca:C:O=10:3:12.

$$\left.\begin{aligned} Ca: \frac{10}{40} &= 0{,}25 \text{ atomi-gram Ca; } x=\frac{0{,}25}{0{,}25}=1 \\ C: \frac{3}{12} &= 0{,}25 \text{ atomi-gram C; } y=\frac{0{,}25}{0{,}25}=1 \\ O: \frac{12}{16} &= 0{,}75 \text{ atomi-gram O; } z=\frac{0{,}75}{0{,}25}=3 \end{aligned}\right\} \Rightarrow CaCO_3$$

2.3. Calcule pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice

Aceste calcule se bazează pe interpretarea ecuației chimice în grame sau în moli.

Exemplu: Pentru ecuația reacției: $2Na+Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

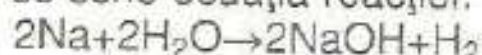
- interpretarea în moli:
  2 moli Na reacționează cu 1 mol Cl_2 rezultând 2 moli NaCl;
- interpretarea în grame se realizează utilizând masele molare ale substanțelor participante la reacție:
  M_{Na}=23g/mol; M_{Cl_2}=71g/mol; M_{NaCl}=58,5g/mol.
  2·23g Na reacționează cu 71g Cl_2 rezultând 2·58,5g NaCl.

În calculele pe baza ecuației reacției chimice se utilizează regula de trei simplă pornind de la interpretarea ecuației chimice în grame sau moli (în funcție de datele problemei) și de la datele cunoscute.

Exemplu: Determinarea masei de hidroxid de sodiu format în reacția a 4,6g Na cu apa.

Rezolvare:

- se scrie ecuația reacției:



$2Na+2H_2O \rightarrow 2NaOH+H_2$

- se calculează masele molare ale substanțelor implicate în calcul pe baza maselor atomice: $M_{Na}=23g/mol$; $M_{NaOH}=40g/mol$
- se scrie regula de trei simplă și se calculează ceea ce se cere:

2·23gNa..................................2·40gNaOH

4,6gNa.......................................xgNaOH

$$x=\frac{4,6\cdot 2\cdot 40}{2\cdot 23}=4gNaOH$$

Puritatea substanțelor, p, se exprimă procentual și se calculează:

$$p=\frac{m_p}{m_i}\cdot 100$$

unde: p - puritatea substanței

m_p - masa pură

m_i - masa impură; $m_i = m_p + m_{impurități}$

În calculele stoechiometrice efectuate în probleme se utilizează mase de substanțe pure.

Randamentul unei reacții se referă la gradul de transformare a reactanților în produși de reacție. Randamentul (η) se exprimă procentual și se calculează:

$$\eta=\frac{m_p}{m_t}\cdot 100$$

unde: m_p - masa de produs obținută practic

m_t - masa de produs calculată teoretic pe baza ecuației reacției.

3. STRUCTURA ATOMULUI

3.1. Nucleul atomic. Izotopi

Atomul este cea mai mică parte în care se poate diviza o substanță simplă și care păstrează individualitatea acesteia.

Atomul este divizibil și are o structură internă complexă. Particulele care alcătuiesc un atom se numesc particule subatomice (electroni, protoni, neutroni, neutrino, fotoni, mezoni, pozitroni). Dintre acestea, electronii, protonii și neutronii sunt considerate particule fundamentale.

Caracteristicile particulelor fundamentale sunt:

Particula	Simbol (masă / sarcină electrică)	Masa absolută (kg)	Masa relativă (u)	Sarcina absolută (C)	Sarcina relativă
Proton	$^{1}_{+1}p$ sau p^+	$1,6726x10^{-27}$	1	$1,602x10^{-19}$	+1
Neutron	$^{1}_{0}n$ sau n^0	$1,6749x10^{-27}$	1	0	0
Electron	$^{0}_{-1}e$ sau e^-	$9,109x10^{-31}$	0,00054	$1,602x10^{-19}$	-1

Protonii și neutronii (nucleoni) formează partea centrală a atomului: ***nucleul***.

Caracteristicile nucleului:

- este încărcat pozitiv și se află în centrul atomului;
- concentrează aproape toată masa atomului deoarece electronii au o masă neglijabilă în raport cu cea a protonilor și neutronilor;
- forțele de atracție între nucleoni (forțe nucleare) sunt foarte puternice;
- diametrul nucleului este de aproximativ 10.000 de ori mai mic decât diametrul atomului;
- nu se modifică în procesele chimice;
- transformările nucleelor atomilor, în reactoarele nucleare, sunt însoțite de variații mari de energie.

Sarcina nucleului este egală cu numărul protonilor din nucleu, se notează cu Z și se numește ***număr atomic***.

În atom numărul de protoni este egal cu numărul de electroni.

Specia de atomi care are acelaşi număr atomic (aceeaşi sarcină nucleară) formează un ***element chimic.***

Suma dintre numărul de protoni (Z) şi numărul de neutroni (N) din nucleu se numeşte ***număr de masă*** şi se notează cu A. Numărul de masă este întotdeauna un număr întreg.

$$\boxed{A=Z+N}$$

Exemplu: numărul de masă al sodiului este 23 şi se obţine prin însumarea protonilor (11) şi neutronilor (12) din nucleul atomului de sodiu.

Izotopii sunt specii de atomi cu acelaşi număr atomic (acelaşi număr de protoni) şi cu număr de masă (număr de neutroni) diferit.

Un izotop se notează:

$$\boxed{\begin{matrix}\text{(numărul de masă)}\\ \text{(numărul atomic)}\end{matrix}\ {}^{A}_{Z}E\ \text{(simbolul elementului chimic)}}$$

Majoritatea elementelor sunt amestecuri de izotopi (elemente mixte).

Izotopii hidrogenului: ${}^{1}_{1}H$ (hidrogen uşor sau protiu)

${}^{2}_{1}H$ (hidrogen greu sau deuteriu)

şi ${}^{3}_{1}H$ (hidrogen supergreu sau tritiu)

Izotopii carbonului: ${}^{10}_{6}C$, ${}^{11}_{6}C$, ${}^{12}_{6}C$, ${}^{13}_{6}C$, ${}^{14}_{6}C$, ${}^{15}_{6}C$, ${}^{16}_{6}C$

Izotopii oxigenului: ${}^{16}_{8}O$, ${}^{17}_{8}O$, ${}^{18}_{8}O$

Izotopii clorului: ${}^{35}_{17}Cl$, ${}^{37}_{17}Cl$

Izotopii uraniului (element radioactiv): ${}^{234}_{92}U$, ${}^{235}_{92}U$, şi ${}^{238}_{92}U$

Pentru un element chimic format din mai mulţi izotopi se calculează ***masa atomică relativă medie:***

$$A_r = A_1 \cdot \frac{a_1}{100} + A_2 \cdot \frac{a_2}{100} + ... + A_n \frac{a_n}{100}$$

unde: A_1, A_2, ... , A_n reprezintă masele atomice relative ale izotopilor 1, 2, ..., n;

a_1, a_2, ... , a_n reprezintă procentele izotopilor în compoziţia elementului în natură.

Exemplu: oxigenul se găseşte în natură ca un amestec de trei izotopi: ${}^{16}_{8}O$ în proporţie de 99,762%, ${}^{17}_{8}O$ în proporţie de 0,038% şi ${}^{18}_{8}O$ în proporţie de 0,2%. Masa atomică relativă medie se calculează:

$$A_{r_O} = 16 \cdot \frac{99,762}{100} + 17 \cdot \frac{0,038}{100} + 18 \cdot \frac{0,2}{100} = 16$$

3.2. Structura învelişului de electroni

Învelişul de electroni al atomului este format din totalitatea electronilor care gravitează în jurul nucleului. Electronii sunt atraşi de nucleu prin forţe electrostatice care cresc cu scăderea distanţei faţă de nucleu, astfel încât aceştia tind să ocupe poziţii cât mai apropiate de nucleu.

Învelişul de electroni este structurat în ***straturi electronice,*** notate K, L, M, N, O, P, Q sau cu numere de la 1 la 7 în ordinea creşterii energiei lor, de la nucleu spre exterior.

Un strat n poate fi ocupat cu maxim $2n^2$ electroni ($n\leq4$).

În mişcarea lor rapidă în jurul nucleului, electronii nu urmează traiectorii precise. Cu toate acestea, electronii pot fi găsiţi cu mare probabilitate în anumite regiuni în jurul nucleului, formând nori de electricitate negativă numiţi ***orbitali.***

Pe lângă mişcarea în jurul nucleului, electronii execută şi o mişcare de rotaţie în jurul axei proprii numită ***mişcare de spin,*** care poate avea două sensuri opuse.

Un orbital poate fi ocupat de maximum doi electroni care au spin opus, aceşti electroni se numesc electroni cuplaţi.

Se cunosc patru tipuri de orbitali: s, p, d şi f diferiţi prin formă geometrică şi energie. Substraturile sunt formate din orbitali de acelaşi tip care au aceeaşi energie.

- orbitalii s pot fi ocupaţi cu maximum $2e^-$;
- orbitalii p sunt în număr de trei, sunt orientaţi pe cele trei direcţii ale axelor de coordonate (p_x, p_y şi p_z) şi pot fi ocupaţi cu maximum $6e^-$;
- orbitalii d sunt în număr de cinci şi pot fi ocupaţi cu maximum $10e^-$;
- orbitalii f sunt în număr de şapte şi pot fi ocupaţi cu maximum $14e^-$.

Fiecare strat electronic este format din unul sau mai multe substraturi.

Strat	Substraturi	Nr. de orbitali din substrat	Nr. maxim de e^- din substrat	Nr. maxim de e^- din strat
1(K)	1s	1 orbital s	2	2
2(L)	2s	1 orbital s	2	8
	2p	3 orbitali p	6	
3(M)	3s	1 orbital s	2	18
	3p	3 orbitali p	6	
	3d	5 orbitali d	10	
4(L)	4s	1 orbital s	2	32
	4p	3 orbitali p	6	
	4d	5 orbitali d	10	
	4f	7 orbitali f	14	

Energia orbitalilor unui strat n crește în ordinea:

$ns<np<nd<nf$.

Notația unui substrat:

nr. stratului → $2p^4$ → nr. de electroni din substrat
↘ tipul orbitalului/substratului

3.3. Configurația electronică

Configurația electronică reprezintă distribuția electronilor din învelișul de electroni al unui atom în straturi, substraturi și orbitali.

Reguli de ocupare cu electroni a straturilor, substraturilor și orbitalilor:

1. Principiul ocupării succesive cu electroni: - orbitalii sunt ocupați cu electroni în ordinea creșterii energiei.

2. Principiul lui Pauli: - fiecare orbital poate fi ocupat cu maximum doi electroni, care au spin opus.

3. Regula lui Hund: - orbitalii unui substrat se completează mai întâi cu câte un electron cu spin paralel, după care are loc cuplarea lor.

Aplicând regulile de mai sus rezultă ordinea de ocupare a substraturilor cu electroni:

1s, 2s 2p, 3s 3p, 4s 3d 4p, 5s 4d 5p, 6s 4f 5d 6p, 7s 5f 6d.

Exemplu: configurația electronică a atomului de $_{26}Fe$: $1s^2$, $2s^2\ 2p^6$, $3s^2\ 3p^6$, $4s^2\ 3d^6$.

Electronul distinctiv este electronul prin care învelișul electronic al unui atom cu numărul atomic Z diferă de cel al atomului cu numărul atomic Z-1.

Structuri electronice stabile:

- dublet pe primul strat: $1s^2$ ($_2He$);
- octet pe ultimul strat (n): $ns^2\ np^6$ ($_{10}Ne$, $_{18}Ar$, $_{36}Kr$, $_{54}Xe$, $_{86}Rn$);
- orbitali d semiocupați: $ns^{1-2}(n-1)d^5$ ($_{24}Cr$, $_{25}Mn$);
- orbitali d complet ocupați: $ns^{1-2}(n-1)d^{10}$ ($_{29}Cu$, $_{30}Zn$, $_{47}Ag$).

Consecințe:

- marea stabilitate chimică a gazelor rare;
- la unele elemente tranziționale se constată saltul unui electron din stratul exterior pe un strat interior:
  $_{24}Cr$: $1s^2$, $2s^2\ 2p^6$, $3s^2\ 3p^6$, $4s^1\ 3d^5$;
  $_{29}Cu$: $1s^2$, $2s^2\ 2p^6$, $3s^2\ 3p^6$, $4s^1\ 3d^{10}$;
  $_{47}Ag$: $1s^2$, $2s^2\ 2p^6$, $3s^2\ 3p^6$, $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$, $5s^1\ 4d^{10}$.

3.4. Corelația dintre structura învelișului electronic și poziția în sistemul periodic

În sistemul periodic elementele chimice sunt ordonate în sensul creșterii numărului atomic Z, formând șiruri orizontale numite perioade și coloane verticale numite grupe.

Perioadele:

- cuprind elemente ai căror atomi au același număr de straturi electronice;
- sunt în număr de șapte și se notează cu cifre arabe;
- numărul perioadei în care se găsește elementul indică numărul de straturi electronice din învelișul electronic și totodată numărul stratului exterior;
- fiecare perioadă (cu excepția perioadei 1) începe cu un metal alcalin și se încheie cu un gaz rar.

Grupele:

- conțin elemente ai căror atomi au același număr de electroni pe ultimul strat (deci proprietăți asemănătoare);

- se notează conform IUPAC cu cifre arabe de la 1 la 18 sau conform notației tradiționale cu cifre romane de la IA la VIIIA grupele principale, respectiv de IB la VIIIB grupele secundare (grupa VIIIB cuprinde trei elemente în fiecare perioadă);
- numărul grupei principale în care se găsește elementul indică numărul de electroni de pe ultimul strat. Acești electroni se numesc electroni de valență, au energia cea mai mare și participă la formarea legăturilor chimice;
- unele grupe au denumiri specifice: grupa IA - grupa metalelor alcaline, grupa a II-a A - grupa metalelor alcalino-pământoase, grupa a VII-a A - grupa halogenilor, grupa a VIII-a A - grupa gazelor rare.

Astfel, din configurația electronică se poate deduce poziția elementului în sistemul periodic.

Exemplu: $_{53}I$: $1s^2$, $2s^2\ 2p^6$, $3s^2\ 3p^6$, $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$, $5s^2\ 4d^{10} 5p^5$.
- cinci straturi electronice $\Rightarrow$ iodul se află în perioada a 5-a;
- șapte electroni pe ultimul strat ($2e^-$ în substratul 5s și $5e^-$ în substratul 5p) $\Rightarrow$ iodul se află în grupa a VII-a A (17).

După tipul de orbital în care se plasează electronul distinctiv elementele se clasifică în ***blocuri de elemente***:
- blocul s cuprinde elementele grupelor IA și IIA;
- blocul p cuprinde elementele grupelor IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA și VIIIA;
- blocul d cuprinde elementele grupelor secundare (metale tranziționale d);
- blocul f cuprinde elementele tranziționale f, familia lantanidelor și actinidelor.

3.5. Corelația dintre poziția unui element în sistemul periodic și proprietățile lui fizice și chimice

Elementele au proprietăți care variază continuu (**neperiodice**) și proprietăți care se repetă la un anumit interval (**periodice**).

PROPRIETĂȚILE ELEMENTELOR			
Proprietăți neperiodice		Proprietăți periodice	
Numărul Z	Masa atomică A	Fizice	Chimice
		Raza atomică (volumul atomic)	Valența, Număr de oxidare
		Raza ionică (volumul ionic)	Electronegativitatea
		Energia de ionizare	Caracterul metalic
		Afinitatea pentru electron	Caracterul nemetalic
			Caracterul acido-bazic al combinațiilor oxigenate

Proprietățile fizice și chimice ale elementelor, care sunt determinate de configurațiile lor electronice, sunt funcții periodice de numărul atomic Z (legea periodicității).

Raza atomică și volumul atomic:
- în grupă, crește de sus în jos odată cu creșterea numărului de straturi electronice ocupate în învelișul electronic;
- în perioadă, scade de la grupa IA la grupa a VII-a A odată cu creșterea sarcinii nucleare. Cele mai mari raze dintr-o perioadă le au metalele alcaline și gazele rare;
- elementele situate în zona centrală a sistemului periodic prezintă razele cele mai mici.

Raza ionică și volumul ionic:
- cresc în același sens cu raza atomică;
- razele ionilor pozitivi (r_{i+}) sunt mai mici decât razele atomice (r_a);
- razele ionilor negativi (r_{i-}) sunt mai mari decât razele atomice (r_a);

$$r_{i+} < r_a < r_{i-}$$

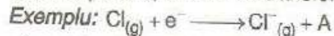
Energia de ionizare, I, este energia consumată la îndepărtarea unui electron dintr-un atom aflat în stare gazoasă. În urma acestui proces, atomul se transformă în ion pozitiv.

Exemplu: $Na_{(g)} + I \longrightarrow Na^+_{(g)} + e^-$
- în perioadă crește de la grupa I A la grupa a VIII-a A odată cu creșterea numărului de electroni de pe ultimul strat. Atomii elementelor din grupa a II-a A (configurație

ns^2), a V-a A ($ns^2\ np^3$) și a VIII-a A ($ns^2\ np^6$) au energii de ionizare mai mari decât elementele cărora le urmează în perioadă. De exemplu, $I_{Mg}>I_{Al}$;

- în grupele principale scade de sus în jos odată cu creșterea razei atomice;
- în grupele secundare crește de sus în jos;
- energia de ionizare cea mai mică o are Cs.

Afinitatea pentru electron, A, este energia eliberată de un atom în stare gazoasă la captarea unui electron. În urma acestui proces, atomul se transformă în ion negativ.



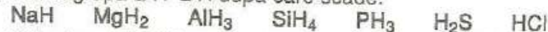
Exemplu: $Cl_{(g)} + e^- \longrightarrow Cl^-_{(g)} + A$

- în perioadă, crește odată cu creșterea numărului de electroni de pe ultimul strat;
- în grupă, crește de jos în sus odată cu scăderea razei atomice;
- afinitatea pentru electron cea mai mare o are F.

Valența caracterizează capacitatea de combinare a unui atom cu alți atomi. Valența reprezintă numărul de electroni cu care atomul participă la formarea legăturilor chimice.

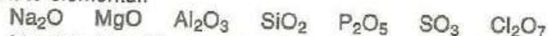
Grupa	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Valență invariabilă	1	2	3				
Valență variabilă				2 și 4	3 și 5	2,4 și 6	1,3,5 și 7
Excepții						Oxigenul are valența 2	Fluorul are valența 1

Valența elementelor față de hidrogen crește în perioadă până la grupa a IV-a A după care scade:



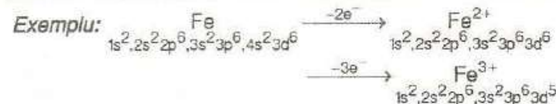
$NaH \quad MgH_2 \quad AlH_3 \quad SiH_4 \quad PH_3 \quad H_2S \quad HCl$

Valența maximă față de oxigen crește în perioadă de la 1 la 7 și este egală cu numărul grupei principale din care face parte elementul:



$Na_2O \quad MgO \quad Al_2O_3 \quad SiO_2 \quad P_2O_5 \quad SO_3 \quad Cl_2O_7$

Metalele tranziționale prezintă valențe variabile deoarece atomii acestor elemente pot ceda electroni atât din substratul s al ultimului strat cât și din substratul d al penultimului strat.



Exemplu: Fe ($1s^2,2s^22p^6,3s^23p^6,4s^23d^6$) $\xrightarrow{-2e^-}$ Fe^{2+} ($1s^2,2s^22p^6,3s^23p^63d^6$)

$\xrightarrow{-3e^-}$ Fe^{3+} ($1s^2,2s^22p^6,3s^23p^63d^5$)

Electronegativitatea reprezintă capacitatea unui atom dintr-o moleculă de a atrage electroni. Electronegativitatea variază în același sens cu energia de ionizare și afinitatea pentru electroni.

Caracterul metalic (caracterul electropozitiv): un atom cu energie de ionizare mică are tendința de a ceda electroni, formând ioni pozitivi cu structură stabilă. Aceste elemente au caracter metalic (electropozitiv) și sunt metale:

- în perioadă, scade de la grupa I A la grupa a VII-a A odată cu creșterea numărului de electroni de pe ultimul strat și a energiei de ionizare;
- în grupele principale, caracterul metalic crește de sus în jos odată cu creșterea razei atomice;
- în grupele secundare, caracterul metalic variază invers;
- **caracterul bazic al oxizilor și hidroxizilor metalelor** variază în același sens cu caracterul metalic.

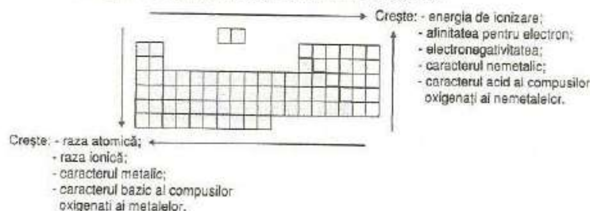
Caracterul nemetalic (caracterul electronegativ): un atom cu afinitate mare pentru electron are tendința de a accepta electroni formând ioni negativi cu structură stabilă. Aceste elemente au caracter nemetalic (electronegativ) și sunt nemetale:

- în perioadă, caracterul nemetalic crește de la grupa IA la grupa a VII-a A odată cu creșterea numărului de electroni de pe ultimul strat și creșterea forței de atracție a nucleului;
- în grupă, caracterul nemetalic scade de sus în jos odată cu creșterea razei atomice;
- **caracterul acid al oxizilor și oxiacizilor nemetalelor** variază în același sens cu caracterul nemetalic.

Grupa	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Elementul	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Caracterul electrochimic al elementului	Creşte caracterul metalic ←				Creşte caracterul nemetalic →		
Oxizi	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Variaţia caracterului acido-bazic	Creşte caracterul bazic ←		Caracter amfoter		Creşte caracterul acid →		
Baze / Acizi	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
Variaţia tăriei caracterului acido-bazic	Creşte caracterul bazic ←		Caracter amfoter		Creşte caracterul acid →		

Trecerea de la metale la nemetale este continuă, nefiind posibilă o delimitare netă. Linia groasă în zig-zag indică această separare. Elementele adiacente au proprietăţi intermediare şi se numesc semimetale (Si, Ge, As, Sb, Te).

VARIAŢIA UNOR PROPRIETĂŢI ÎN SISTEMUL PERIODIC



4. LEGĂTURI CHIMICE

Substanţele sunt formate din atomi uniţi între ei în diferite moduri prin legături chimice.

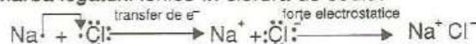
În interacţiile chimice atomii tind să realizeze configuraţii electronice stabile de dublet sau octet a gazului rar cel mai apropiat (regula octetului). Aceste configuraţii se pot realiza prin transfer de electroni sau prin punere în comun de electroni.

4.1. Legătura ionică

Legătura ionică se realizează prin transfer de electroni de la un metal la un nemetal şi prin interacţia electrostatică a ionilor formaţi.

Atomul metalic cedează electronii de valenţă şi se transformă în ion pozitiv iar atomul nemetalic acceptă electronii devenind ion negativ. Ionii de semn contrar se atrag prin forţe electrostatice puternice rezultând compuşi ionici.

Formarea legăturii ionice în clorura de sodiu:

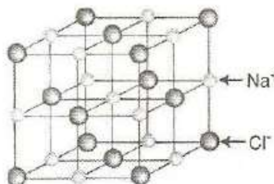


Legătura ionică ia naştere între ioni de semn contrar, monoatomici (Na^+, Mg^{2+}, O^{2-}, Cl^-, F^-) sau poliatomici (NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, HO^-).

Legătura ionică se întâlneşte în săruri, unii oxizi ai metalelor şi în majoritatea hidroxizilor. Excepţii: $FeCl_3$, $AlCl_3$, AgI, FeS, ZnS.

Compuşii ionici formează reţele ionice alcătuite din ioni pozitivi ce alternează cu ioni negativi între care se exercită forţe de atracţie electrostatice.

De exemplu, reţeaua clorurii de sodiu, NaCl este o reţea cubică centrată în care ionii Na^+ ocupă mijloacele laturilor şi centrul cubului, iar ionii Cl^- ocupă centrele feţelor şi colţurile cubului.



Numărul de coordinare este numărul ionilor de semn contrar situaţi în imediata vecinătate a unui ion.

$$N{\cdot}C_{Na^+}=6;\ N{\cdot}C_{Cl^-}=6.$$

Legătura ionică nu este orientată în spaţiu, forţele de atracţie electrostatică acţionează în toate direcţiile rezultând un macroagregat ionic.

Proprietățile substanțelor ionice:

- sunt solide;
- au puncte de topire mari deoarece legătura ionică este **o legătură puternică.**

Punctele de topire: - cresc cu cât raza ionilor este mai mică:

$$p.t._{NaF} > p.t._{NaCl} > p.t._{NaBr}$$

- cresc cu creșterea sarcinii ionului pozitiv:

$$p.t._{AlF_3} > p.t._{MgF_2} > p.t._{NaF}$$

- sunt solubile în solvenți polari, cum este apa;
- sunt casante;
- conduc curentul electric în soluție apoasă sau în stare topită. În aceste stări ionii sunt mobili și se pot deplasa sub acțiunea unei diferențe de potențial.

4.2. Legătura covalentă

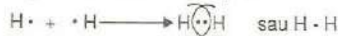
Atomii elementelor pot forma configurații electronice stabile prin punere în comun de electroni, formând molecule. Legătura astfel realizată se numește legătură covalentă.

Legătura covalentă este caracteristică atomilor nemetalelor care participă la formarea legăturii cu orbitali atomici monoelectronici.

Orbitalii atomici monoelectronici se întrepătrund formând un orbital molecular care conține dubletul electronic de legătură.

Legătura covalentă se reprezintă printr-o linie de valență.

La formarea moleculei de hidrogen, H_2, fiecare atom de hidrogen pune în comun câte un electron din orbitalul 1s. Atomii de hidrogen formează o configurație stabilă de dublet ce corespunde gazului inert cel mai apropiat (He). Se realizează o ***legătură covalentă simplă***.



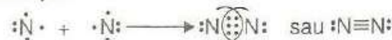
La formarea moleculei de clor, Cl_2, fiecare atom pune în comun un electron necuplat din cei șapte electroni de

valență. Atomii de clor realizează o configurație stabilă de octet pe ultimul strat:



În unele cazuri atomii pun în comun mai mulți electroni formând legături multiple: ***duble*** sau ***triple***.

La formarea moleculei N_2 fiecare atom de azot participă cu câte trei electroni din cei cinci electroni de valență, pentru a forma o configurație stabilă de octet. Se formează o legătură ***covalentă triplă***:

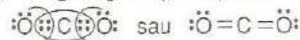


În cazul moleculelor diatomice formate din atomi identici (H_2, Cl_2, Ne, I_2 etc.) dubletul de electroni aparține în egală măsură celor două nuclee. Se realizează o ***legătură covalentă nepolară***. Molecula formată este o ***moleculă nepolară***.

În cazul moleculelor formate din atomi diferiți (HF, HCl, H_2O, NH_3) atomul mai electronegativ (F, Cl, O, N din exemplele prezentate) atrage mai puternic dubletul electronic de legătură astfel încât densitatea norului electronic este mai mare în apropierea acestui atom. Se realizează o ***legătură covalentă polară***. Molecula formată este o ***moleculă polară*** (dipol) care are doi poli: unul negativ (caracterizat de o sarcină fracționară δ-) și unul pozitiv (caracterizat de o sarcină fracționară pozitivă δ+).



Unele molecule care conțin legături covalente polare sunt în ansamblu nepolare deoarece au geometrii simetrice. ***Exemple:*** CO_2, $BeCl_2$, BF_3, CH_4, CCl_4, etc.



Formează molecule nemetalele, oxizii nemetalelor, acizii și majoritatea substanțelor organice.

Caracteristicile legăturii covalente:

- este rigidă, atomii ocupă poziţii fixe;
- este orientată în spaţiu, moleculele au o anumită geometrie datorită direcţiilor orbitalilor în spaţiu;

Configuraţiile geometrice ale unor molecule

Tabel I.1

Configuraţia geometrică	Exemple	Unghiurile între legături
Lineară (digonală)	$BeCl_2$ Cl – Be – Cl	180°
Unghiulară	H_2O	105°
	H_2S	90°
Plan trigonală	BF_3	120°
Piramidă trigonală	NH_3	107°
Tetraedrică	CH_4	109°28'

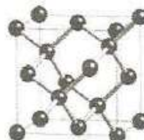
- un atom formează un număr limitat de covalenţe;
- este o legătură puternică caracterizată prin valori mari ale energiei de legătură (vezi tabelul I.4). Energia de legătură este energia consumată pentru desfacerea unei legături. Valori mari ale energiei de legătură prezintă legăturile multiple, legăturile formate între atomi cu rază atomică mică şi legăturile formate între atomi cu electronegativitate mare;
- moleculele heteroatomice se polarizează.

Reţelele atomice conţin atomi uniţi prin legături covalente orientate în spaţiu. Carbonul se găseşte în trei forme cristalizate: diamant, grafit şi fulerene.

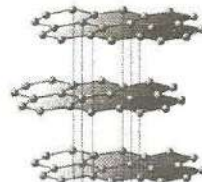
Diamantul şi grafitul cristalizează în reţea atomică. Diamantul prezintă o reţea cubică în care atomii de carbon sunt uniţi prin legături covalente puternice.

Fiecare atom de carbon formează patru legături cu alţi patru atomi de carbon, prin punere în comun de electroni.

Cele patru legături simple formează unghiuri de 109°28' rezultând un aranjament tetraedic. Lungimea unei legături carbon-carbon este de 1,54Å.



Structura diamantului



Structura grafitului

Proprietăţile diamantului:

- este foarte dur (are duritatea 10 pe scara Mohs);
- are punctul de topire ridicat, p.t.>3500°C;
- este transparent, incolor, strălucitor, are putere de refracţie mare;
- nu conduce curentul electric;
- este insolubil în orice solvent;
- are reactivitate chimică foarte scăzută.

Grafitul prezintă o reţea hexagonală stratificată formată din plane paralele de atomi de carbon.

Fiecare atom de carbon formează trei legături covalente cu alţi trei atomi de carbon formând unghiuri de 120° rezultând hexagoane regulate. Al patrulea electron al fiecărui atom de carbon ocupă un orbital p. Prin contopirea orbitalilor atomici p ai atomilor dintr-un plan se formează orbitali moleculari extinşi în care electronii se mişcă liber.

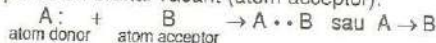
Între planele de atomi se stabilesc interacții van der Waals. Ca urmare, distanțele între planele de atomi (3,4Å) sunt mai mari decât lungimile legăturilor covalente (1,42Å).

Proprietățile grafitului:

- clivează: se desface după plane paralele sub acțiunea unei forțe exterioare, deorece între planele de atomi se exercită interacții slabe;
- are punct de topire ridicat, p.t.>3500°C;
- este opac, are culoarea neagră, luciu metalic și este unsuros la pipăit;
- are duritate mică (1 pe scara Mohs);
- conduce curentul electric;
- este insolubil în orice solvent;
- are reactivitate chimică scăzută, dar este mai reactiv decât diamantul.

4.3. Legătura covalent-coordinativă

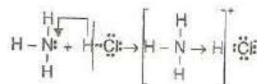
Legătura covalent-coordinativă se realizează prin punere în comun de electroni, dar în acest caz numai un atom pune în comun un dubiet de electroni (atom donor) iar celălalt atom participă cu un orbital vacant (atom acceptor):



Legătura covalent coordinativă se reprezintă printr-o săgeată dinspre atomul donor spre atomul acceptor.

Legătura covalent coordinativă se întâlnește în ionii poliatomici (NH_4^+, H_3O^+) , unii oxiacizi, acizi oxigenați, cristalohidrați și în combinații complexe.

De exemplu, în reacția amoniacului cu acidul clorhidric se formează clorura de amoniu ce conține ionul amoniu, NH_4^+ și ionul clorură.

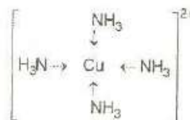


Atomul de azot din molecula de amoniac conține un dublet electronic cu care poate participa la formarea unei legături covalent-coordonative cu H^+.

Combinațiile complexe sunt alcătuite dintr-un ion metalic central și un număr de molecule sau ioni negativi ce posedă electroni neparticipanți, numiți liganzi. Între ionul metalic central (**acceptor**) și liganzi (**donori**) se stabilesc legături coordinative. Numărul liganzilor se numește număr de coordinare. Ionul metalic central împreună cu liganzii formează ionul complex (sfera de coordinare) iar ionii care neutralizează sarcina ionului complex formează sfera de ionizare.

Exemple: $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ hidroxid de tetraaminocupru (II);
$[Ag(NH_3)_2]OH$ hidroxid de diaminoargint (I);
$Na[Al(OH)_4]$ tetrahidroxoaluminat de sodiu.

În ionul complex tetraaminocupru (II) se realizează patru legături coordinative:



5. INTERACȚII INTERMOLECULARE

Între molecule și între atomii gazelor rare se stabilesc forțe de atracție mai slabe decât legăturile chimice, numite interacții intermoleculare sau legături intermoleculare:

- **interacții van der Waals**: forțe dipol-dipol; forțe de dispersie.
- **legături de hidrogen.**

Forțele dipol-dipol se exercită între polii de semn contrar ai moleculelor polare cum sunt acidul clorhidric (HCl), acidul bromhidric (HBr) etc. Forțele dipol-dipol sunt de natură electrostatică și depind de orientarea moleculelor:



Forțele dipol-dipol sunt cu atât mai puternice cu cât molecula este mai polară și determină puncte de topire și puncte de fierbere cu atât mai ridicate.

Forțele de dispersie se stabilesc între molecule nepolare (H_2, O_2, N_2, CO, CH_4) și între atomi ai gazelor rare (Ne, Ar, Kr). Forțele de dispersie sunt forțe slabe și se formează între

moleculele substanţelor lichide şi gazoase, determinând puncte de fierbere scăzute.

Tăria forţelor de dispersie creşte cu creşterea mărimii moleculelor şi a masei molare.

Legătura de hidrogen este caracteristică substanţelor care conţin în moleculă atomi de hidrogen legaţi de atomi cu electronegativitate mare şi volum atomic mic (F, O, N). Legătura de hidrogen este de natură electrostatică.

În cazul moleculelor de apă, puternic polarizate, legăturile de hidrogen se stabilesc ca urmare a atracţiei electrostatice dintre o pereche de electroni neparticipanţi ai atomului de oxigen şi un atom de hidrogen, parţial încărcat pozitiv, al moleculei vecine:



Legăturile de hidrogen conduc la formarea asociaţiilor moleculare de tipul $(HF)_n$, $(H_2O)_n$ care explică punctele de fierbere ridicate, comparativ cu ale altor compuşi din aceeaşi clasă.

Legături de hidrogen se formează şi între moleculele unor substanţe organice care conţin grupări -OH, -COOH, $-NH_2$.

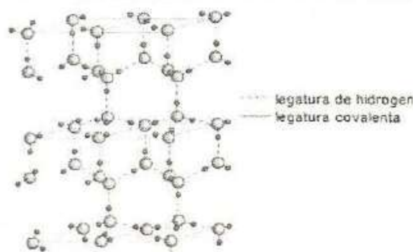
Tăria interacţiilor intermoleculare creşte în ordinea:

forţe de dispersie < forţe dipol-dipol < legătura de hidrogen.

Reţelele moleculare sunt alcătuite din molecule între care se exercită interacţii intermoleculare slabe. Ca urmare, majoritatea substanţelor formate din molecule au puncte de topire foarte scăzute, iar la temperatură obişnuită sunt gaze sau lichide.

În gheaţă, moleculele de apă formează o reţea hexagonală. Fiecare moleculă de apă este înconjurată de alte patru molecule, astfel încât atomii de oxigen formează un tetraedru. Fiecare atom de hidrogen formează o legătură de hidrogen cu o pereche de electroni neparticipanţi ai unui atom de oxigen dintr-o moleculă vecină.

Structura gheţii:



6. SOLUŢII

Soluţiile sunt amestecuri omogene formate din două sau mai multe componente.

În alcătuirea unei soluţii, componenta care dizolvă, numită **dizolvant** sau **solvent** se găseşte în cantitate mai mare decât componenta care se dizolvă, numită **solut**, **solvat** sau **substanţă dizolvată**.

Exemple de solvenţi: apa, alcool etilic, acetonă, benzen, cloroform, toluen, etc.

În general, o substanţă se dizolvă în solventul care are o structură asemănătoare cu ea. Astfel:

- substanţele ionice şi substanţele cu moleculă polară se dizolvă în solvenţi polari (apa);
- substanţele cu molecule nepolare se dizolvă în solvenţi nepolari (benzen, toluen, tetraclorură de carbon, etc.);
- substanţele cu reţele atomice nu se dizolvă în nici un solvent.

Solubilitatea este proprietatea substanţelor de a se dizolva într-un solvent.

Coeficientul de solubilitate reprezintă cantitatea maximă de substanţă, exprimată în grame, care se poate dizolva la o temperatură dată într-o anumită cantitate de solvent.

Soluţia care conţine o cantitate de substanţă egală cu coeficientul de solubilitate este o soluţie **saturată**. Această soluţie nu mai poate dizolva o cantitate suplimentară de substanţă.

Soluția care conține o cantitate de substanță mai mică decât coeficientul de solubilitate este o soluție **nesaturată**.

Factorii care influențează solubilitatea sunt:
- natura solventului;
- temperatura - în general solubilitatea substanțelor lichide și solide crește la creșterea temperaturii iar solubilitatea substanțelor gazoase scade la creșterea temperaturii;
- presiunea - influențează solubilitatea substanțelor gazoase.

6.1. Concentrația procentuală

Concentrația procentuală reprezintă masa de substanță, exprimată în grame, dizolvată în 100 grame de soluție.

Relația de calcul: $$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

unde: c - concentrația procentuală

m_d - masa de substanță dizolvată (g)

m_s - masa de soluție (g)

În cazul unei soluții apoase:

$m_s = md + m_{apă}$

unde: $m_{apă}$ - masa apei din soluție (g)

La dizolvarea unui cristalohidrat ($m_{cristalohidrat}$) în apă ($m_{apă}$) concentrația procentuală se calculează:

$$c = \frac{m_{substanță\ anhidră}}{m_{cristalohidrat} + m_{apă}} \cdot 100$$

Exemplu: Ce concentrație va avea soluția obținută prin dizolvarea a 50g piatră vânătă în 450g apă?

$m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 50g$

$M_{CuSO_4} = 160 g/mol$; $M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 250 g/mol$

$250g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .... $160g\ CuSO_4$

$50g\ CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .... $m_{CuSO_4} \Rightarrow m_{CuSO_4} = 32g$

$$c = \frac{32g}{50g + 450g} \cdot 100 \Rightarrow c = 6{,}4\%.$$

6.2. Concentrația molară

Concentrația molară reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție.

Relația de calcul a concentrației molare:

$$c_M = \frac{n}{V_s} \quad \text{sau} \quad c_M = \frac{md}{M \cdot V_s}$$

unde: c_M - concentrația molară (mol/L)

n - numărul de moli de substanță dizolvată

m_d - masa de substanță dizolvată (g)

M - masa molară a substanței dizolvate (g/mol)

V_s - volumul soluției (L)

Relația de calcul a concentrației molare pentru o soluție cu o concentrație procentuală c și densitate ρ (g/cm^3):

$$c_M = c \cdot \frac{10 \cdot \rho}{M}.$$

7. REACȚII CU TRANSFER DE ELECTRONI

7. 1. Oxidare și reducere

Oxidarea este procesul în care o specie chimică cedează electroni.

Reducerea este procesul în care o specie chimică acceptă electroni.

Procesele de oxidare sunt întotdeauna cuplate cu cele de reducere. Dacă într-o reacție un element dintr-o substanță se oxidează, atunci un altul dintr-o altă substanță (sau din aceeași substanță) se reduce în cantitate echivalentă. Aceste reacții se numesc reacții de oxido-reducere sau reacții redox.

Agentul oxidant este specia chimică care se reduce acceptând electroni.

Agentul reducător este specia chimică care se oxidează cedând electroni.

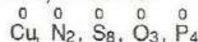
Reacția de oxido-reducere constă într-un transfer de electroni de la agentul reducător la agentul oxidant.

7.2. Număr de oxidare (N.O.)

Numerele de oxidare pot fi pozitive sau negative, reprezentând sarcini formale asociate cu diferența de electronegativitate dintre elemente. Numai în cazul ionilor monoatomici ele reprezintă sarcini reale.

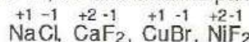
Reguli de stabilire a numerelor de oxidare:

1. Numărul de oxidare al elementelor în stare liberă (necombinată) este zero:



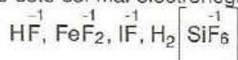
$\overset{0}{Cu}$, $\overset{0}{N_2}$, $\overset{0}{S_8}$, $\overset{0}{O_3}$, $\overset{0}{P_4}$

2. Numărul de oxidare al ionilor monoatomici este egal cu sarcina ionului. Metalele alcaline au întotdeauna numărul de oxidare +1, iar cele alcalino-pământoase +2:



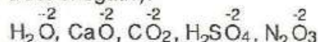
$\overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl}$, $\overset{+2}{Ca}\overset{-1}{F_2}$, $\overset{+1}{Cu}\overset{-1}{Br}$, $\overset{+2}{Ni}\overset{-1}{F_2}$

3. Fluorul are numărul de oxidare -1 în toți compușii săi, deoarece este cel mai electronegativ element:



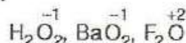
$H\overset{-1}{F}$, $Fe\overset{-1}{F_2}$, $I\overset{-1}{F}$, $H_2\left[Si\overset{-1}{F_6}\right]$

4. Oxigenul are numărul de oxidare -2 în majoritatea compușilor. Fac excepție peroxizii și ozonidele, care conțin legături oxigen-oxigen și compușii cu fluorul (care este mai electronegativ):



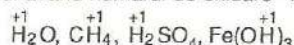
$H_2\overset{-2}{O}$, $Ca\overset{-2}{O}$, $C\overset{-2}{O_2}$, $H_2S\overset{-2}{O_4}$, $N_2\overset{-2}{O_3}$

Excepții:



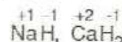
$H_2\overset{-1}{O_2}$, $Ba\overset{-1}{O_2}$, $F_2\overset{+2}{O}$

5. Hidrogenul are numărul de oxidare +1 în toți compușii săi, cu excepția hidrurilor ionice (ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase), în care există anionul hidrură H^-, hidrogenul având numărul de oxidare -1:



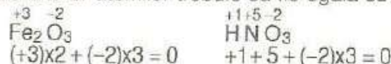
$\overset{+1}{H_2}O$, $C\overset{+1}{H_4}$, $\overset{+1}{H_2}SO_4$, $Fe(O\overset{+1}{H})_3$

Excepții:



$\overset{+1}{Na}\overset{-1}{H}$, $\overset{+2}{Ca}\overset{-1}{H_2}$

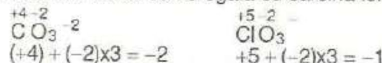
6. Într-un compus neutru suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor trebuie să fie egală cu zero:



$\overset{+3}{Fe_2}\overset{-2}{O_3}$ $\quad (+3)x2 + (-2)x3 = 0$

$\overset{+1}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3}$ $\quad +1 + 5 + (-2)x3 = 0$

7. Într-un ion poliatomic suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor trebui să fie egală cu sarcina ionului:



$\overset{+4}{C}\overset{-2}{O_3}{}^{-2}$ $\quad (+4) + (-2)x3 = -2$

$\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3}{}^{-}$ $\quad +5 + (-2)x3 = -1$

Aceste reguli permit calcularea numărului de oxidare al unui element dintr-un compus, dacă se cunosc numerele de oxidare ale celorlalte elemente.

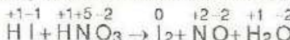
În cazul compușilor dintre două nemetale se atribuie celui mai electronegativ un număr de oxidare negativ.

7.3. Calculul coeficienților într-o reacție redox

Coeficienții stoichiometrici într-o reacție redox pot fi calculați în funcție de variația numerelor de oxidare ținând cont că numărul de electroni primiți de oxidant trebuie să fie egal cu cel al electronilor cedați de reducător.

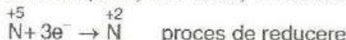
Exemplu: $HI + HNO_3 \rightarrow I_2 + NO + H_2O$

În prima etapă se stabilesc numerele de oxidare ale tuturor atomilor, identificându-se atomii care își modifică N.O.:

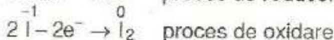


$\overset{+1}{H}\overset{-1}{I} + \overset{+1}{H}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} \rightarrow \overset{0}{I_2} + \overset{+2}{N}\overset{-2}{O} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$

Se scriu apoi ecuațiile celor două semireacții, stabilind numărul de electroni primiți sau cedați în fiecare semireație:



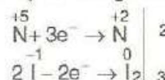
$\overset{+5}{N} + 3e^- \rightarrow \overset{+2}{N}$ proces de reducere



$2\overset{-1}{I} - 2e^- \rightarrow \overset{0}{I_2}$ proces de oxidare

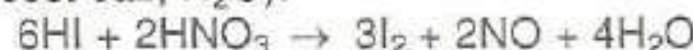
Se calculează cel mai mic multiplu comun al numerelor de electroni primiți sau cedați în fiecare semireacție, se împarte c.m.m.m.c. la numărul electronilor și se înmulțesc ecuațiile

semireacţiilor cu valorile obţinute (astfel încât numărul de electroni primiţi să fie egal cu cel al electronilor cedaţi):



$$\overset{+5}{N} + 3e^- \rightarrow \overset{+2}{N} \quad | \; 2$$
$$2\overset{-1}{I} - 2e^- \rightarrow \overset{0}{I_2} \quad | \; 3$$

Coeficienţii obţinuţi se introduc în ecuaţia globală a reacţiei şi în funcţie de aceştia se stabilesc coeficienţii celorlalte specii (în acest caz, H_2O):



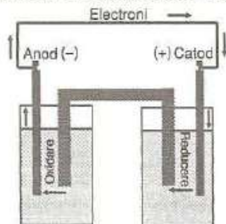
$$6HI + 2HNO_3 \rightarrow 3I_2 + 2NO + 4H_2O$$

8. ELEMENTE GALVANICE

8.1. Elemente constructive

Un element galvanic (celulă galvanică sau pilă electrică) este dispozitivul care permite transformarea energiei chimice în energie electrică pe baza tendinţei diferite a metalelor de a se transforma în ioni.

Componentele principale ale pilei sunt cei doi electrozi ai acesteia. În cazul unei pile, electrodul este un conductor electronic împreună cu electrolitul din jurul său. Electrozii sunt în contact electric, în interiorul pilei, printr-o punte de sare ce uneşte cei doi electroliţi; când sunt uniţi în exteriorul pilei, printr-un conductor electronic, prin acesta trece un curent electric, electronii circulă de la electrodul negativ la cel pozitiv.

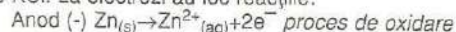


La suprafaţa de contact dintre fiecare conductor electronic şi electrolitul din jurul său se stabileşte o diferenţă de potenţial, numită **potenţial de electrod.**

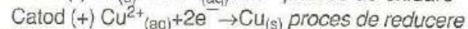
Diferenţa dintre potenţialele de electrod este numită **tensiune electromotoare**.

Într-o celulă galvanică la electrozi au loc procese de oxidare şi reducere. Electrodul la care are loc oxidarea se numeşte **anod**, iar cel la care are loc reducerea se numeşte **catod**. Într-o celulă galvanică, catodul are un potenţial mai pozitiv decât anodul.

Pila Daniell este alcătuită din două semicelule. Semicelula cuprului este alcătuită dintr-o plăcuţă de cupru introdusă într-o soluţie de $ZnSO_4$ 1M. Cele două semicelule sunt unite printr-o punte de sare (tub în formă de U) ce conţine soluţie saturată de KCl. La electrozi au loc reacţiile:

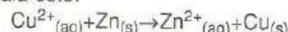


Anod (-) $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ *proces de oxidare*



Catod (+) $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ *proces de reducere*

Reacţia totală este:

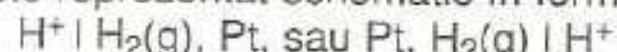


$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

Simbolul pilei Daniell este: $(-)Zn_{(s)} \mid Zn^{2+}_{(aq)} \parallel Cu^{2+}_{(aq)} \mid Cu_{(s)}(+)$

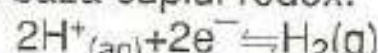
8.2. Potenţiale standard de electrod

S-a convenit să se aleagă ca electrod de referinţă cu potenţial egal cu zero electrodul de hidrogen în condiţii standard, constituit dintr-o plăcuţă de platină platinată într-o soluţie care conţine ioni H^+ în concentraţie de 1mol/l, în jurul căreia barbotează hidrogen gazos la presiunea de o atmosferă. Acesta este numit electrod standard de hidrogen (ESH) şi este reprezentat schematic în forma:



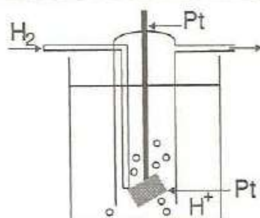
$$H^+ \mid H_2(g), Pt, \text{ sau } Pt, H_2(g) \mid H^+$$

ESH are la bază cuplul redox:



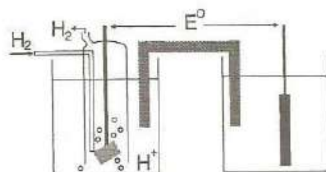
$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

Se consideră convenţional că potenţialul ESH este zero la orice temperatură, $\varepsilon^\circ_{ESH} = 0$.



Electrodul de hidrogen

Asocierea acestui electrod cu un alt electrod și măsurarea experimentală a tensiunii electromotoare corespunzătoare dă posibilitatea obținerii unei valori relative a potențialului de electrod.



Schema unei celule galvanice. Tensiunea electromotoare E^0 reprezintă potențialul de electrod al metalului.

Potențialele standard de electrod sunt tabelate ca potențiale de reducere, la temperatura de 298K pentru un număr de sisteme. În tabelul I.2 sunt date valorile potențialelor standard de reducere ale unor cupluri Ox/Red ordonate astfel încât valorile cele mai negative se găsesc în partea superioară, iar cele mai pozitive în partea inferioară, cuplul standard H^+ I $H_2(g)$, Pt, cu $\varepsilon°=0$ ocupând poziția mediană.

Potențialele standard de reducere la 25°C, în mediu acid:

Tabelul I.2

Reacția de reducere	ε°, V	Reacția de reducere	ε°, V
$Li^+ + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,045	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(s)$	0,000
$K^+ + e^- \rightarrow K(s)$	-2,925	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb(s)$	-2,925	$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S(aq)$	+0,142
$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs(s)$	-2,923	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,153
$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra(s)$	-2,916	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,337
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-2,906	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S(s) + 4H2O(l)$	+0,357
$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr(s)$	-2,888	$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,535
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-2,866	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$Na^+ + e^- \rightarrow Na(s)$	-2,714	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0,799
$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La(s)$	-2,522	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	+0,854
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2,363	$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd(s)$	+0,987
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be(s)$	-1,847	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,065
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1,662	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+1,2
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-1,185	$O_2(g) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1,229
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,763	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H2O(l)$	+1,33
$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-0,744	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,359
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,440	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au(s)$	+1,498
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0,250	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O(l)$	+1,51
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-0,136	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow Br_2(l) + 6H_2O(l)$	+1,52
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0,126	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01
$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe(s)$	-0,036	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87

Pentru un electrod:

$$\varepsilon^{o}_{red} = -\varepsilon^{o}_{ox}$$

Exemplu: $\varepsilon^{o}_{Cu_{2+}/Cu} = -\varepsilon^{o}_{Cu_{2+}/Cu} = +0{,}337V$

Tensiunile electromotoare standard, E, se calculează:

$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{red} + \varepsilon^{\circ}_{ox}$$

Exemplu: Tensiunea electromotoare standard pentru pila Daniell este:

$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{Cu_{2+}/Cu} + \varepsilon^{\circ}_{Zn/Zn_{2+}} = 0{,}337V + 0{,}763V = 1{,}1V$$

Semnul pozitiv al tensiunii elecromotoare a unei pile funcționând în condiții standard arată că reacția globală este spontană în sensul considerat, pe când semnul negativ arată că reacția nu are loc.

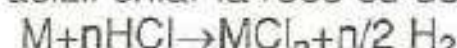
8.3. Seria electrochimică a elementelor

În tabelul I.2 valorile potențialelor standard ε°, determinate în condiții standard, ale unor specii chimice sunt aranjate în ordine crescătoare și corespund seriei electrochimice.

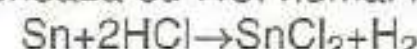
- speciile reduse cu potențiale standard negative mari sunt agenți reducători energici.
- speciile oxidate cu potențiale standard pozitive mari sunt agenți oxidanți energici.

Potențialul de electrod explică comportarea chimică a metalelor:

- metalele puternic reactive (Li/Li^{+} - Fe/Fe^{2+}) reacționează cu toți acizii chiar la rece cu degajare de hidrogen:


$M+nHCl \rightarrow MCl_n+n/2\ H_2$

- metalele cu reactivitate medie (Cd/Cd^{2+} - Pb/Pb^{2+}) reacționează cu HCl numai la cald:

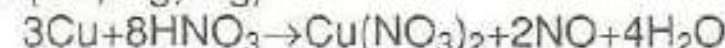

$Sn+2HCl \rightarrow SnCl_2+H_2$

În cazul unor metale, precum Pb, Zn, Sn se constată că, în prezența HNO_3 concentrat nu se obține H_2 ci NO, cursul reacției depinzând și de concentrația acidului.

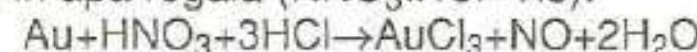
- metale cu reactivitate mică, situate în seria potențialelor redox după hidrogen reacționează numai cu acizi puternic oxidanți:
  - metale care reacționează cu HNO_3 concentrat la rece (Sb, Bi):


$Sb+10HNO_3 \rightarrow Sb_2O_5+10NO_2+5H_2O$

  - metale care reacționează cu HNO_3 concentrat, la cald (Cu, Ag, Hg):


$3Cu+8HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2+2NO+4H_2O$

- metalele nobile (Pd/Pd^{2+} - Au/Au^{3+}) care se dizolvă numai în apă regală (HNO_3:HCl=1:3):


$Au+HNO_3+3HCl \rightarrow AuCl_3+NO+2H_2O$

9. ELECTROLIZA

Electroliza cuprinde totalitatea proceselor care au loc la trecerea curentului electric continuu prin soluția sau topitura unui electrolit.

Spre deosebire de elementul galvanic, în care energia chimică este transformată în energie electrică, prin electroliză, energia electrică este transformată în energie chimică.

La anod are loc procesul de oxidare, anodul este electrodul pozitiv.

La catod are loc procesul de reducere, catodul este electrodul negativ.

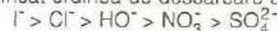
Pentru ca procesul de electroliză să aibă loc, este necesar să se aplice electrozilor o tensiune superioară forței electromotoare a pilei numită forță contraelectromotoare (E°_{c}).

Electroliza se realizează într-o celulă de electroliză, ce conțin electrolitul, în care sunt introduși doi electrozi (anodul și catodul) conectați la o sursă de curent continuu.

Electroliza constă în migrarea ionilor la electrozi și descărcarea acestora, transformându-se în atomi sau grupe de atomi ce se pot depune la electrod, pot reacționa între ei sau cu electrodul.

Dacă în celula de electroliză sunt prezente mai multe specii chimice (cazul electrolizei soluțiilor apoase de electrolit):

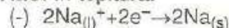
- la catod se va reduce specia care are cel mai mare potențial de reducere; ca urmare ionii metalelor foarte active (Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, etc.) nu se reduc ci se reduce apa cu excepția electrolizei cu catod de mercur;
- la anod se va oxida specia care are cel mai mic potențial de reducere. Potențialele celor doi electrozi depind și de supratensiunile mari ce însoțesc obținerea unor gaze astfel încât ordinea de descărcare a anionilor este:

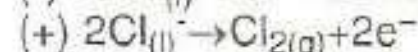

$I^{-} > Cl^{-} > HO^{-} > NO_3^{-} > SO_4^{2-}$

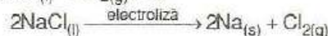
Aplicațiile electrolizei

- obținerea H_2, O_2, Cl_2, hidroxizi alcalini;
- obținerea metalelor: Na, K, Ca, Mg, Al, Cr, Cs, Li, Cu;
- purificarea metalelor prin electrorafinare: Cu, Ag;
- obținerea substanțelor organice;
- galvanostegie - depuneri metalice anticorosive pe suprafețe metalice;
- galvanoplastie - reproducerea unui obiect după un tipar.

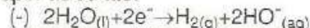
Electroliza NaCl în topitură:

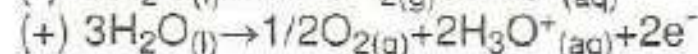

(-) $2Na_{(l)}^{+}+2e^{-}\rightarrow 2Na_{(s)}$

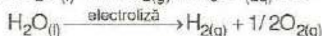

(+) $2Cl_{(l)}^{-}\rightarrow Cl_{2(g)}+2e^{-}$


$$2NaCl_{(l)} \xrightarrow{\text{electroliză}} 2Na_{(s)} + Cl_{2(g)}$$

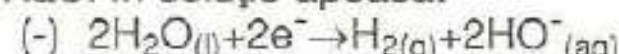
Electroliza apei acidulate:

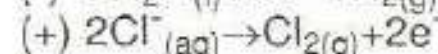

(-) $2H_2O_{(l)}+2e^{-}\rightarrow H_{2(g)}+2HO^{-}_{(aq)}$

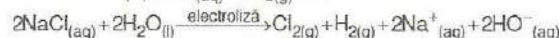

(+) $3H_2O_{(l)}\rightarrow 1/2O_{2(g)}+2H_3O^{+}_{(aq)}+2e^{-}$


$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{electroliză}} H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)}$$

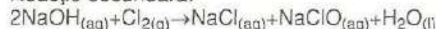
Electroliza NaCl în soluție apoasă:


(-) $2H_2O_{(l)}+2e^{-}\rightarrow H_{2(g)}+2HO^{-}_{(aq)}$

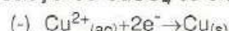

(+) $2Cl^{-}_{(aq)}\rightarrow Cl_{2(g)}+2e^{-}$

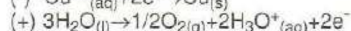

$$2NaCl_{(aq)}+2H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{electroliză}} Cl_{2(g)}+H_{2(g)}+2Na^{+}_{(aq)}+2HO^{-}_{(aq)}$$

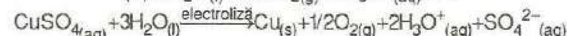
Reacție secundară:


$2NaOH_{(aq)}+Cl_{2(g)}\rightarrow NaCl_{(aq)}+NaClO_{(aq)}+H_2O_{(l)}$

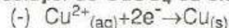
Electroliza soluției de $CuSO_4$ cu electrozi inerți:

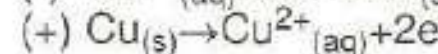

(-) $Cu^{2+}_{(aq)}+2e^{-}\rightarrow Cu_{(s)}$


(+) $3H_2O_{(l)}\rightarrow 1/2O_{2(g)}+2H_3O^{+}_{(aq)}+2e^{-}$


$$CuSO_{4(aq)}+3H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{electroliză}} Cu_{(s)}+1/2O_{2(g)}+2H_3O^{+}_{(aq)}+SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Electroliza soluției de $CuSO_4$ cu electrozi de cupru:


(-) $Cu^{2+}_{(aq)}+2e^{-}\rightarrow Cu_{(s)}$


(+) $Cu_{(s)}\rightarrow Cu^{2+}_{(aq)}+2e^{-}$


$$Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \xrightarrow{\text{electroliză}} Cu_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

Reacția stă la baza rafinării electrolitice a cuprului. Se utilizează anozi din plăci groase de cupru impur și catozi din bare de cupru foarte pur. Procesul constă în deplasarea cuprului de la anod la catod. Concentrația soluției de sulfat de cupru nu se modifică.

Legea electrolizei (M. Faraday)

Cantitatea de substanță separată de electrozi este proporțională cu cantitatea de electricitate ce trece prin electrolit.

$$m=K\cdot Q$$

unde: m - masa de substanță;

K - echivalent electrochimic, reprezintă masa de substanță separată la electrod la trecerea prin electrolit a unei cantități de electricitate de un un coulomb (1c);

Q - cantitatea de electricitate, [Q]=1C.

Cantitatea de electricitate se exprimă prin relația:

$$Q=I\cdot t$$

unde: I - intensitatea curentului electric continuu, [I]=1A

t - timpul, [t]=1s

Echivalentul electrochimic se calculează:

$$K=\frac{Eg}{F}$$

unde Eg - echivalentul-gram al substanței, se calculează:

$$Eg=\frac{A}{n}$$

A - masa unui mol de substanță;

n - numărul de electroni transferați;

F - constanta lui Faraday: 1F=96500 C/mol și reprezintă cantitatea de electricitate necesară separării prin electroliză a unui echivalent-gram de substanță.

Expresia legii generale a electrolizei este:

$$\boxed{m=\frac{A}{n\cdot F}\cdot I\cdot t}$$

10. EFECTE TERMICE ÎN REACŢIILE CHIMICE

10.1. Căldura de reacţie

Reacţiile chimice sunt însoţite de variaţii ale energiei. Schimburile de energie cu mediul exterior se realizează sub formă de căldură.

Căldura se notează cu Q şi are ca unitate de măsură în S.I. joulul (J).

Căldura de reacţie reprezintă căldura care se cedează sau se absoarbe în timpul unei reacţii chimice.

Reacţiile chimice în care sistemul (reactanţii şi produşii unei reacţii) absoarbe căldură din mediul exterior se numesc reacţii endoterme.

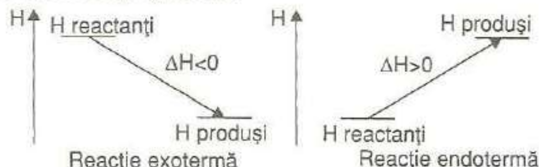
Exemple: reacţiile de descompunere termică, sinteza HI, etc.

Reacţiile chimice în care sistemul cedează căldură mediului exterior se numesc reacţii exoterme.

Exemple: reacţii de neutralizare, oxidarea metalelor, arderea combustibililor, procesul de respiraţie, etc.

Cantitatea de căldură, Q, degajată sau absorbită într-o reacţie, la presiune constantă reprezintă variaţia de entalpie ΔH.

Pentru o reacţie generală:



Reactanţi→Produşi.

Variaţia de entalpie se calculează:

$$\Delta H = H_{produşi} - H_{reactanţi}.$$

10.2. Căldura de formare

Căldura de formare (entalpia de formare), ΔH_f, reprezintă variaţia de entalpie la formarea unui mol de substanţă direct din elemente.

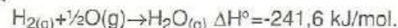
Entalpia de formare standard, ΔH_f^0, reprezintă entalpia de formare în condiţii standard: T=298K, p=1atm, forma alotropică cea mai stabilă (C - grafit, H_2O - în stare lichidă).

Convenţional, entalpia de formare standard a elementelor este zero.

O substanţă este cu atât mai stabilă cu cât entalpia ei de formare este mai mică.

Ecuaţiile termodinamice indică starea de agregare a fiecărui participant la reacţie precum şi efectul termic.

Exemplu:



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O(g) \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H^\circ = -241,6 \text{ kJ/mol}.$$

Entalpii de formare standard:

Tabel I.3

Substanţa	H°_f (kJ/mol)	Substanţa	H°_f (kJ/mol)
NaCl(s)	-410,48	$CHCl_3$(g)	-131,67
Na_2SO_4(s)	-1388,16	$CHCl_3$(l)	-101,15
$NaNO_3$(s)	-466,07	CH_3OH(g)	-201,6
Na_2CO_3(s)	-1129,85	CH_3OH(l)	-238,26
Na_2O(s)	-415,49	CH_3CH_2OH(l)	-276,72
Na_2O_2(s)	-504,11	$C_6H_{12}O_6$(s, glucoză)	1273,23
NaOH(s)	-426,36	CCl_4(g)	-100,32
KCl(s)	-435,86	CCl_4(l)	-132,72
$KClO_3$(s)	-391,2	SiO_2(s)	-850,57
MgO(s)	-602	SiH_4(g)	-61,86
$MgCO_3$(s)	-1113	$SiCl_4$(g)	-609,0
CaO(s)	-634,94	SnO_2(s)	-580,81
$Ca(OH)_2$(s)	-985,64	$SnCl_4$(s)	-544,65
$CaCO_3$(s)	-1205,93	NH_3(g)	-45,95
$BaCl_2$(s)	-859,4	NO(g)	90,29

Substanța	H°_{f} (kj/mol)	Substanța	H°_{f} (kj/mol)
$BaCl_2(s)$	-859,4	$NO(g)$	90,29
$AlCl_3(s)$	-695	$NO_2(g)$	33,86
$Al_2O_3(s)$	-1670	$N_2O(g)$	81,51
C(s, grafit)	0	$N_2O_4(g)$	9,61
C(s, diamant)	2,09	$NH_4Cl(g)$	-315,17
$CO(g)$	-110,5	$HNO_3(l)$	-173,05
$CO_2(g)$	-393,2	$O_3(g)$	142,12
$CH_4(g)$	-74,82	$H_2O(g)$	-241,6
$C_2H_2(g)$	226,55	$H_2O(l)$	-285,49
$C_2H_4(g)$	52,25	$H_2S(g)$	20,06
$C_2H_6(g)$	-84,44	$SO_2(g)$	-297
$C_3H_8(g)$	-103,66	$SO_3(g)$	-395,2
$C_3H_6(g)$	20,4	$H_2SO_4(l)$	-810,5
$C_6H_6(g)$	82,76	$HCl(g)$	-92,31
$C_6H_6(l)$	48,9	$HBr(g)$	-36,2
		$HI(g)$	-25,9

10.3. Calculul căldurii de reacție

Variația de entalpie depinde de numărul de moli al fiecărui participant la reacție:

$$\Delta H=\sum npHp-\sum nrHr$$

Exemplu: $CH_{4(g)}+2O_{2(g)}\rightarrow CO_{2(g)}+2H_2O_{(l)}$ $\Delta H=?$

$$\Delta H=H_f^0{}_{CO2(g)}+2H_f^0{}_{H2O(l)}-H_f^0{}_{CH4(g)}\Rightarrow\Delta H=-890 \text{ kJ/mol.}$$

Pentru **reacții exoterme** variația de entalpie este negativă, $\Delta H<0$.
Pentru **reacții endoterme** variația de entalpie este pozitivă, $\Delta H>0$.

Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice se datorează ruperii legăturilor între atomii reactanților (proces endoterm) și formării unor noi legături chimice rezultând produși de reacție (proces exoterm).

Relația de calcul a căldurii de reacție din energiile de legătură este:

$$\Delta H=\sum \text{energiile legăturilor scindate} - \sum \text{energiile legăturilor formate.}$$

Exemplu: $H\text{-}H_{(g)}+Cl\text{-}Cl_{(g)}\rightarrow 2H\text{-}Cl_{(g)}$ $\Delta H=?$

$$\Delta H=\varepsilon_{H-H}+\varepsilon_{Cl-Cl}-2\varepsilon_{H-Cl}\Rightarrow\Delta H=-184 \text{ kJ/mol.}$$

Energii de legătură:

Tabel I.4

Legătura	Energia de legătură (kJ/mol)	Legătura	Energia de legătură (kJ/mol)
H-H	431,58	C=N	614,46
H-F	564,3	C≡N	886,16
H-Cl	427,61	C-C (grafit)	717,7
H-Br	361,99	C-C	334,4
H-I	294,27	C=C	601,92
H-O	459,8	C≡C	836,0
H-S	363,66	Si-Cl	405,46
H-N	384,56	N-O	200,64
H-C	413,8	N=O	606,1
H-Si	317,68	N-N	167,2
C-F	484,88	N=N	418
C-Cl	326,04	N≡N	940,5
C-Br	284,24	O-O	142,12
C-I	213,18	O=O	493,24
C-O	357,4	S-S	225,72
C=O	798,4	F-F	154,66
C≡O	1070	Cl-Cl	239,5
C-S	271,7	Br-Br	190,21
C-N	305,14	I-I	148,81

11. VITEZA DE REACȚIE

Reacțiile chimice sunt fenomene care se desfășoară în timp, deci se caracterizează prin viteză.

Desfășurarea în timp a unei reacții implică modificarea concentrației reactanților și formarea produșilor de reacție.

Viteza de reacție, v, indică variația concentrației reactanților sau produșilor de reacție în unitatea de timp.

Pentru reacția: Reactanți→Produși
Viteza medie de reacție, $\bar{v}$, se calculează:

$$\bar{v}=-\frac{\Delta C_R}{\Delta t}=+\frac{\Delta C_P}{\Delta t}\ ;\ \Delta C_R=C_{R2}-C_{R1};\ \Delta C_P=C_{P1}-C_{P2};\ \Delta t=t_2-t_1;$$

semnul minus indică scăderea concentrației molare a reac-

tanților (C_R); semnul plus indică creșterea concentrației molare a produșilor de reacție (C_P).

Viteza de reacție se măsoară în mol/L·s.

În general pentru o reacție:



$$aA+bB \rightarrow cC+dD.$$

Vitezele cu care se consumă reactanții, respectiv vitezele cu care se formează produșii de reacție sunt proporționale cu coeficienții stoechiometrici:

$$\frac{\overline{v_A}}{a}=\frac{\overline{v_B}}{b}=\frac{\overline{v_C}}{c}=\frac{\overline{v_D}}{d}.$$

După viteza de reacție, reacțiile chimice se pot clasifica:

a) - **reacții lente** - produșii de reacție se formează progresiv.

Exemple: fermentația alcoolică, coroziunea metalelor.

b) - **reacții rapide** - produșii de reacție se formează imediat ce reactanții vin în contact.

Exemple: reacții de precipitare, reacții acido-bazice.

Factorii care influențează viteza de reacție

- **concentrația reactanților** - reacțiile chimice se desfășoară cu viteză cu atât mai mare cu cât concentrația reactanților este mai mare;
- **temperatura** - reacțiile chimice se desfășoară cu viteză mai mare cu cât temperatura este mai mare;
- **suprafața de contact** - reacțiile chimice care au loc în sisteme eterogene (solid - lichid, solid - gazos, etc.) se desfășoară cu viteză mai mare cu cât suprafața de contact este mai mare.
- **catalizatorii** sunt substanțe care măresc viteza de reacție. Catalizatorii participă la reacție dar se regăsesc cantitativ la terminarea reacției.

Sistemul reactanți-catalizatori poate fi alcătuit din:

- faze diferite (solid - lichid, solid - gazos) -cataliză eterogenă;
- o singură fază - cataliză omogenă.

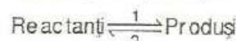
12. ECHILIBRUL CHIMIC

După sensul de desfășurare, reacțiile chimice se clasifică în:

a) **Reacții ireversibile** - reacțiile care decurg într-un singur sens, cu transformarea integrală a reactanților în produși de reacție.

Exemple: reacții de degajare de gaz, reacții cu formare de precipitat.

b) **Reacții reversibile** - reacțiile care se pot desfășura în ambele sensuri, cu transformarea parțială a reactanților în produși finali:



$$\text{Reactanți} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \text{Produși}$$

În cazul reacțiilor reversibile, concentrația fiecărui reactant scade determinând scăderea vitezei reacției 1. Pe măsură ce concentrația produșilor de reacție crește, viteza reacției 2 crește ajungând să fie egală cu viteza reacției 1.

Concentrațiile reactanților și produșilor de reacție ajung la anumite valori atingând o stare de echilibru, fără ca reacția să înceteze.

Starea de echilibru este rezultatul a două procese ce se desfășoară cu viteze egale dar în sensuri opuse (echilibrul este dinamic).

Într-un sistem aflat în stare de echilibru nu se produce nici o modificare a compoziției atât timp cât condițiile exterioare nu se schimbă (echilibrul este stabil).

<u>Legea acțiunii maselor</u> **(C. Guldberg, P. Waage, 1864)**

La echilibru raportul între produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, toți termenii fiind ridicați la puteri egale cu coeficienții stoechiometrici din ecuația chimică, este o constantă.

Pentru reacția:



$$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$$

Legea acțiunii maselor se exprimă:

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

unde: K_c este constanta de echilibru a reacției;
[A] este concentrația molară a substanței A;
[B] este concentrația molară a substanței B;
[C] este concentrația molară a substanței C;
[D] este concentrația molară a substanței D.

Constanta de echilibru se poate exprima în diferite moduri:

- în funcție de **concentrațiile molare**: K_c
- în funcție de **presiuni parțiale**: $K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$
- în funcție de **fracții molare**: $K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$

Relația între Kc, Kp și Kx:

$$Kp = Kc \cdot (RT)^{\Delta n} = K_x P^{\Delta n}$$

unde: $\Delta n = (c+d)-(a+b)$ reprezintă variația numărului de moli
R este constanta universală a gazelor
T este temperatura absolută

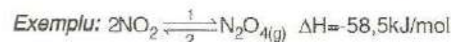
Factorii care influențează echilibrul chimic

Stare de echilibru se menține atât timp cât condițiile de reacție nu variază. La variația concentrației, presiunii sau temperaturii are loc o variație a compoziției sistemului, deci o deplasare a echilibrului către o nouă stare de echilibru.

Influența diferiților fatori asupra stării de echilibru este exprimată prin principiul lui Le Châtelier (principiul constrângerii minime):

Dacă un sistem aflat în echilibru suferă o constrângere, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrângerii.

Influența temperaturii asupra echilibrului chimic

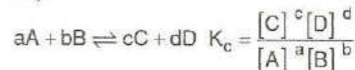

Exemplu: $2NO_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2O_{4(g)}$ $\Delta H = -58,5 kJ/mol$

La creșterea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul reacției endoterme (sensul 2) astfel încât sistemul să absoarbă parțial energia calorică primită.

La scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul reacției exoterme (sensul 1) astfel încât, sistemul să compenseze scăderea temperaturii.

Influența concentrației asupra echilibrului chimic

Dacă într-un sistem aflat la echilibru, concentrația unui component se modifică, atunci și concentrațiile celorlalți componenți se modifică astfel încât constanta de echilibru să rămână aceeași:

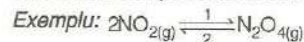

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Dacă într-un sistem aflat la echilibru, concentrația unui component crește, echilibrul se deplasează în sensul consumării acelui component.

Dacă într-un sistem aflat la echilibru concentrația unui component scade echilibrul se deplasează în sensul formării acelui component.

Influența presiunii asupra echilibrului chimic

Sunt influențate de variația presiunii echilibrele chimice în care există componente în stare gazoasă.


Exemplu: $2NO_{2(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2O_{4(g)}$

La **creșterea presiunii**, echilibrul se deplasează spre formarea compușilor gazoși ce ocupă un volum mai mic, respectiv în sensul formării unui număr mai mic de moli de gaz (sensul 1).

La **scăderea presiunii**, echilibrul se deplasează spre formarea unui număr mai mare de moli de gaz (sensul 2).

În cazul reacțiilor care au loc fără variația numărului de moli, presiunea nu influențează echilibrul chimic.

Exemplu: $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$

13. REACȚII CU TRANSFER DE PROTONI

13.1. Teoria protolitică a acizilor și bazelor

Ionul pozitiv de hidrogen, H^+, denumit proton este o particulă cu sarcina +1 și masa relativă 1. Protonul, H^+ se formează prin scindarea asimetrică a unei legături covalente polare.

În soluție apoasă protonul, H^+, nu poate exista liber deoarece se coordinează la o moleculă de apă printr-o pereche de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen, formând ionul hidroniu, H_3O^+.

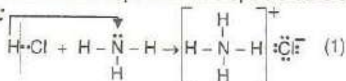
Conform teoriei protolitice (J. N. Brönsted, T. Lowry, 1923) acizii sunt specii chimice care cedează unul sau mai mulți protoni iar bazele sunt specii chimice care acceptă unul sau mai mulți protoni.

După numărul de protoni cedați, acizii se clasifică:
- **acizi monoprotici:** HF, HCl, HBr, HI, HNO_2, HNO_3, CH_3COOH, H_3O^+, HSO_4^-, HS^-, HCO_3^-
- **acizi poliprotici:** - acizi dibazici: H_2S, H_2SO_3, H_2SO_4, H_2CO_3, $H_2PO_4^-$
  - acizi tribazici: H_3PO_4

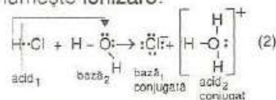
După numărul de protoni acceptați bazele se clasifică:
- **baze monoacide:** NaOH, KOH, NH_3, HSO_4^-, HS^-, HCO_3^-, HO^-.
- **baze poliacide:** $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}

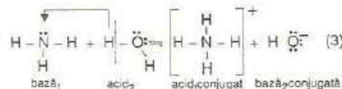
Într-o reacție acido-bazică are loc un transfer de protoni de la o specie care cedează protoni la o specie care acceptă protoni.

Exemplu:

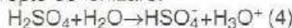


Dacă una din speciile participante este apa, atunci procesul de transfer se numește **ionizare**:

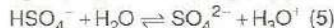




Acizii poliprotici și bazele poliacide ionizează în două sau mai multe trepte de ionizare:



$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \quad (4)$$



$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad (5)$$

Electroliții sunt substanțe care au proprietatea de a conduce curentul electric în soluție apoasă (sau în topitură) prin ioni mobili.

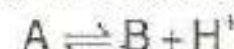
Unele specii ionizează total în soluție apoasă, aceste sunt **electroliți tari** (acizi tari, baze tari, săruri). Reacțiile de ionizare a electroliților tari sunt ireversibile.

Alte specii ionizează parțial în soluție apoasă, acestea sunt **electroliți slabi**; reacțiile de ionizare sunt reversibile.

Acizi: tari: HI, $HClO_4$, HBr, HCl, H_2SO_4, HNO_3
slabi: H_2CO_3, H_2S, HCN, acizi organici: CH_3COOH, C_6H_5COOH

Baze: tari: NaOH, KOH, CsOH, RbOH, $Ba(OH)_2$, TlOH
slabe: NH_3, baze greu solubile: $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, baze organice

Orice acid A, prin cedarea unui proton se transformă în baza sa conjugată și orice bază B, prin acceptarea unui proton se transformă în acidul conjugat:



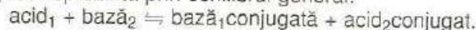
$$A \rightleftharpoons B + H^+$$

Unei specii tari îi corespunde o specie conjugată mai slabă decât apa; astfel, în reacția 2 acidul clorhidric formează prin

cedarea unui proton o bază conjugată slabă, Cl^-.

Unei specii slabe îi corespunde o specie conjugată mai tare decât apa (de exemplu NH_3-NH_4^+ în reacția 3).

Reacțiile cu schimb de protoni se numesc reacții protolitice și se reprezintă prin echilibrul general:



$acid_1 + bază_2 \leftrightharpoons bază_1conjugată + acid_2conjugat$.

Amfoliți acido-bazici sunt substanțe care pot atât să cedeze cât și să accepte protoni.

Exemple de amfoliți acido-bazici: H_2O (în reacțiile 2 și 3), HSO_4^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$

13.2. Produsul ionic al apei. pH

$K_{H_2O}=[HO^-][H_3O^+]$ se numește **produsul ionic al apei**, pentru apă pură și pentru orice soluție apoasă are o valoare constantă la temperatură constantă. La 22°C: $K_{H_2O}=10^{-14}mol^2L^{-2}$

pH-ul este logaritmul zecimal cu semn schimbat din concentrația molară a ionilor hidroniu.

$$pH=-lg[H_3O^+]$$

În apa pură: $[H_3O^+]=[HO^-]=10^{-7}mol/L \Rightarrow pH=7$

În soluții acide: $[H_3O^+]>10^{-7}>[HO^-] \Rightarrow pH<7$

În soluții bazice: $[H_3O^+]<10^{-7}<[HO^-] \Rightarrow pH>7$

Caracterul acid sau bazic al unei soluții poate fi apreciat prin valoarea pH-ului:

$[H_3O^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Variația caracterului acido-bazic	crește caracterul acid ←							neutru	crește caracterul bazic →						

$$pOH=-lg[HO^-]$$

Relația dintre pH și pOH: $pH+pOH=14$

13.3. Echilibre în soluții apoase de acizi și baze

La ionizarea unui acid slab în soluție apoasă se stabilește un echilibru pentru care se poate aplica legea acțiunii maselor: $HA+H_2O \rightleftharpoons A^-+H_3O^+$

$$K_c=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

Deoarece ionizarea are loc într-o proporție redusă concentrația apei poate fi considerată constantă și inclusă în constanta de echilibru.

$$K_a=K_c \cdot [H_2O]$$

$$K_a=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$ se numește **constantă de aciditate.**

Un acid este cu atât mai tare cu cât K_a este mai mare.

Ionizarea unui electrolit se exprimă prin gradul de ionizare, α:

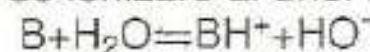
$$\alpha=\frac{\text{numărul de molecule ionizate}}{\text{numărul total de molecule}} \cdot 100$$

Dacă se notează concentrația molară a soluției de acid slab cu c, la echilibru concentrațiile speciilor existente în soluție sunt: $[A^-]=[H_3O^+]=\alpha c$

$[HA]=c(1-\alpha)$

Înlocuind în Ka aceste valori se obține legea diluției (Ostwald, 1888): $K_a=\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

Echilibrul de ionizare al unei baze slabe se poate exprima:



$B+H_2O \rightleftharpoons BH^++HO^-$

$$K_b=\frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$$ se numește **constantă de bazicitate.**

O bază este cu atât mai tare cu cât K_b este mai mare.

Pentru un cuplu acid-bază conjugată:

$$K_a \cdot K_b=K_{H2O}$$

13.4. Calculul pH-ului în soluții de acizi și baze

Soluție de acid tare monoprotic.

$[H_3O^+]=c$, unde c este concentrația molară a soluției de acid

$pH=-\lg c$

Exemplu: pH-ul unei soluții de HCl 10^{-2}M este 2.

Dacă o soluție de HCl are concentrația 10^{-8}M atunci:

$[H_3O^+]=10^{-7}+10^{-8}=1,1\cdot10^{-7}\Rightarrow pH=7-\lg1,1=6,95$.

Soluție de bază tare monoacidă.

$[HO^-]=c$, unde: c este concentrația molară a bazei

$pOH=-\lg c$

$pH=14+\lg c$

Exemplu: Pentru o soluție de NaOH 10^{-1}M: pH=13

Soluție de acid slab monoprotic:



$$HA+H_2O\rightleftharpoons A^-+H_3O^+$$

$$K_a=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Concentrațiile la echilibru sunt: $[A^-]=[H_3O^+]$; $[HA]=c-[H_3O^+]$

$$K_a=\frac{[H_3O^+]^2}{c-[H_3O^+]}$$, unde: c este concentrația molară a soluției de acid

$$\Rightarrow[H_3O^+]=-\frac{Ka}{2}+\sqrt{\frac{Ka^2}{4}+K_ac}$$

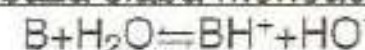
Pentru $\alpha<5\%$: $c-[H_3O^+]\approx c\Rightarrow$

$$K_a=\frac{[H_3O^+]^2}{c}\Rightarrow[H_3O^+]=\sqrt{K_a\cdot c}$$

Pentru o soluție de CH_3COOH 0,01M ($K_a=1,8\cdot10^{-5}$):

$$[H_3O^+]=\sqrt{1,8\cdot10^{-5}\cdot10^{2}}=4,2\cdot10^{-5}\Rightarrow pH=3,4$$

Soluție de bază slabă monoacidă:



$$B+H_2O\rightleftharpoons BH^++HO^-$$

$$K_b=\frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$$

Pentru $\alpha<5\%$: $c-[HO^-]\approx c$

$$K_b=\frac{[HO^-]^2}{c}\Rightarrow[HO^-]=\sqrt{K_b\cdot c}$$

13.5. Hidroliza sărurilor

Reacția de hidroliză este reacția dintre ionii unei săruri și apă la dizolvarea sării în apă.

Ecuația generală:



$$sare+apă\rightleftharpoons acid+bază$$

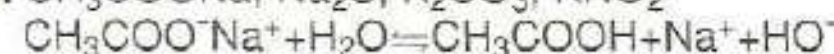
Sunt patru tipuri de săruri:

a. săruri provenite de la un acid tare și o bază tare;
b. săruri provenite de la un acid slab și o bază tare;
c. săruri provenite de la un acid tare și o bază slabă;
d. săruri provenite de un acid slab și o bază slabă.

a. Soluțiile sărurilor provenite de la un acid tare și o bază tare sunt neutre; aceste săruri nu hidrolizează.

b. Soluțiile sărurilor provenite de la un acid slab și o bază tare au caracter bazic.

Exemple: CH_3COONa, Na_2S, K_2CO_3, KNO_2



$$CH_3COO^-Na^++H_2O\rightleftharpoons CH_3COOH+Na^++HO^-$$

Ionul de sodiu, Na^+, nu reacționează cu apa fiind un acid foarte slab.

Reacția se mai poate scrie:



$$CH_3COO^-+H_2O\rightleftharpoons CH_3COOH+HO^-$$

$$K_c=\frac{[CH_3COOH][HO^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

Considerând concentrația apei constantă și înglobând-o în constanta de echilibru se obține constanta de hidroliză, K_h:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][HO^-]}{[CH_3COO^-]}$$

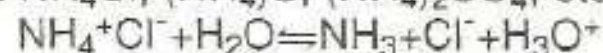
Dar $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$

K_h este cu atât mai mare cu cât K_a este mai mică.

Hidroliza unei sări provenite dintr-un acid slab și o bază tare este cu atât mai pronunțată cu cât acidul este mai slab.

c. Soluțiile sărurilor provenite de la un acid tare și o bază slabă au caracter acid.

Exemple: NH_4Cl, $(NH_4)S$, $(NH_4)_2SO_4$, etc.



$NH_4^+Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + Cl^- + H_3O^+$

Ionul Cl^- nu participă la reacție fiind o bază foarte slabă.



$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

Constanta de hidroliză pentru acest tip de sare: $K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$

Hidroliza unei săruri provenite dintr-un acid tare și o bază slabă este cu atât mai pronunțată cu cât baza este mai slabă.

d. Soluțiile sărurilor provenite de la un acid slab și o bază slabă au un caracter neutru, slab acid sau slab bazic.

Exemplu: $CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$

Constanta de hidroliză are expresia:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}$$

14. STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

Caracterizarea unui compus organic presupune determinarea **structurii sale chimice** stabilind:

- tipul și numărul atomilor elementelor constitutive;
- ordinea de legare a atomilor în moleculă;
- natura legăturilor chimice dintre atomi;
- orientarea spațială a legăturilor chimice.

Proprietățile fizice, chimice și biochimice ale unei substanțe sunt determinate de structura ei chimică. Orice modificare aduse structurii chimice provoacă modificări corespunzătoare ale proprietăților.

Compușii organici sunt foarte numeroși dar cele mai frecvente elemente organogene conținute sunt: C, H, O, N, S, halogeni (F,Cl, Br, I), P și unele metale.

14.1. Legături chimice în compușii organici

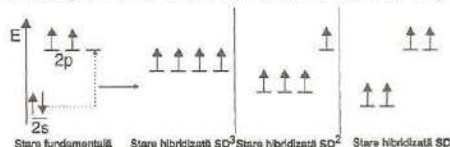
Majoritatea elementelor organogene își unesc atomii din moleculele organice prin legături covalente.

Valența unor elemente organogene Tabelul II.1

Element chimic	·C̣· (cu puncte)	·N̈·	:Ö·	:S̈·	:F̤̈·	:C̤̈l·	:B̤̈r·	:Ï̤·	H·
Valența	4	3	2	2	1	1	1	1	1

În compușii organici, atomul de carbon este tetracovalent. În timpul reacțiilor chimice, orbitalii din stratul de valență (2s și 2p) se combină modificându-și forma și orientarea inițială devenind egali în energie. Acest fenomen se numește **hibridizare**. Orbitalii rezultați prin hibridizare se numesc orbitali hibrizi; aceștia au formă bilobară cu un lob mai mare extins pe direcția legăturii.

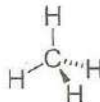
Atomul de carbon participă la formarea legăturilor covalente în stare hibridizată realizând legături simple duble sau triple corespunzătoare stărilor de hibridizare sp^3, sp^2 sau sp.



În **starea de hibridizare sp^3**, cei patru orbitali hibrizi sunt orientați către vârfurile unui tetraedru regulat formând unghiuri egale de 109°28' (geometrie tetraedrică). În această stare de hibridizare atomul de carbon formează legături covalente σ:

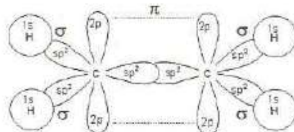
C-H, C-C, C-O, C-X, etc.

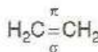
Astfel, molecula de metan, CH_4 are o geometrie tetraedrică:



În **starea de hibridizare sp^2**, cei trei orbitali hibrizi sp^2 sunt situați în același plan, orientați către vârfurile unui triunghi echilateral, formând unghiuri egale cu 120° (geometrie trigonală). Prin acești orbitali se formează legături covalente σ. Orbitalul p nehibridizat este orientat perpendicular pe planul orbitalilor hibrizi. Prin întrepătrunderea laterală a doi orbitali p se formează o legătură covalentă π.

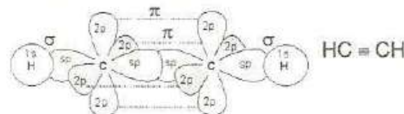
În molecula de etenă, C_2H_4 formează o **legătură covalentă dublă** (σ+π) între cei doi atomi de carbon hibridizați sp^2:





În **starea de hibridizare sp**, cei doi orbitali hibrizi sunt orientați axial formând un unghi de 180° (geometrie digonală). Prin acești orbitali se formează două legături covalente σ. Cei doi orbitali nehibridizați sunt orientați perpendicular între ei și pe axul orbitalilor hibrizi. Acești orbitali p formează două legături π cu alți orbitali p ce au orientare paralelă.

Astfel, în molecula de acetilenă, C_2H_2, se formează o legătură covalentă triplă (σ+2π) între cei doi atomi de carbon hibridizați sp:



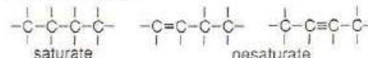
HC ≡ CH

În compușii organici, atomii elementelor organogene C, O, N, S, participă la formarea legăturilor covalente în stare hibridizată.

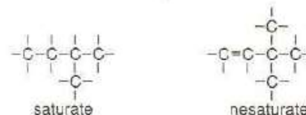
14.2. Catene de atomi de carbon

Atomii de carbon se leagă între ei prin legături simple sau multiple formând lanțuri sau catene:

- **catene liniare:**



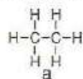
- **catene ramificate:**



- **catene ciclice:**



În chimia organică se utilizează, de obicei, formule plane restrânse (b) în locul celor desfăşurate (a). De exemplu, molecula de etan, C_2H_6, se reprezintă:




a b

După numărul legăturilor formate cu alţi atomi de carbon, aceştia se împart în nulari (n), primari (p), secundari (s), terţiari (t) şi cuaternari (c):



Exemplu: $H_3C-C(CH_3)=CH-CH_2-CH(CH_3)-C\equiv CH$ — (p) (c) (t) (s) (t) (c) (t); ramificaţii: (p)CH_3, (p)CH_3

14.3. Nesaturarea echivalentă

Nesaturarea unei molecule, produsă de prezenţa unor legături multiple sau a unor cicluri este indicată de nesaturarea echivalentă, N.E. Formula de calcul a N.E. este:

$$N.E. = \frac{2 + \sum_i n_i(v_i - 2)}{2}$$

unde: n_i este numărul de atomi detipul i (C, H, O, N, etc.);
v_i este valenţa atomului de tipul i (4, 1, 2, 3, etc.).

Pentru un compus real N.E. are valoare întreagă şi pozitivă.

Valoare N. E.	Caracteristici structurale
0	Compus saturat aciclic (legături simple).
1	O legătură dublă sau un ciclu saturat.
2	O legătură dublă şi un ciclu saturat sau o legătură triplă sau două legături duble sau două cicluri saturate.
3	Trei legături duble sau două legături duble şi un ciclu saturat, sau o legătură dublă şi o legătură triplă, etc.
4	Un nucleu aromatic.
5 sau 6	Nucleu aromatic şi catenă nesaturată.
7	Compus aromatic polinuclear.

14.4. Izomeria compuşilor organici

Se numesc izomeri compuşii organici care au aceeaşi formulă moleculară dar structuri şi proprietăţi diferite.

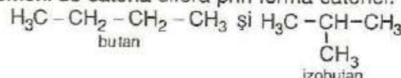
Izomeri: de constituţie: - de catenă
- de poziţie
- de funcţiune

sterici: - geometrici
- optici

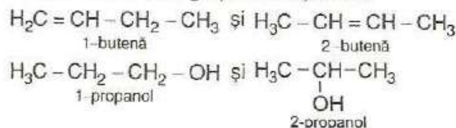
Izomerii de constituţie diferă prin modul de legare a atomilor în moleculă; aceştia au proprietăţi fizice şi chimice diferite.

Izomerii sterici prezintă acelaşi mod de legare a atomilor în moleculă dar se deosebesc prin orientarea spaţială a atomilor în moleculă; aceşti izomeri diferă mai puţin prin proprietăţile fizico-chimice.

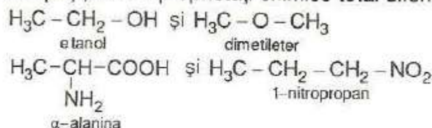
Izomerii de catenă diferă prin forma catenei:



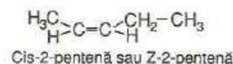
Izomerii de poziţie diferă prin poziţia în catenă a unei legături multiple sau a unei grupări funcţionale:

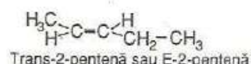


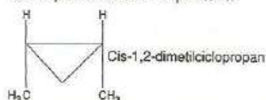
Izomerii de funcţiune se încadrează în clase diferite de compuşi, având proprietăţi chimice total diferite:

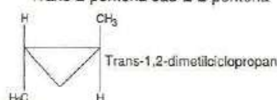


Izomerii geometrici diferă prin aranjamentul spațial a unor atomi sau grupări de atomi față de planul unei legături π sau planul unui ciclu saturat: izomerul cis conține substituenți identici de aceeași parte a planului, izomerul trans conține substituenți identici de o parte și de alta a planului.









Condiție: atomii de carbon implicați în planul de referință să aibă substituenți diferiți.

Izomerii optici (enantiomeri) diferă prin sensul în care rotesc planul luminii polarizate cu același unghi.

Substanțele optic active prezintă proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Aceste substanțe se găsesc sub forma a doi izomeri optici (enantiomeri).

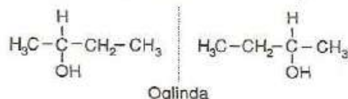
- izomerul dextrogir (+) rotește planul luminii polarizate spre dreapta cu un anumit unghi α;
- izomerul levogir (-) rotește planul luminii polarizate spre stânga cu aceeași valoare a unghiului.

Amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri se numește amestec racemic (±); acesta este optic inactiv.

Cei doi enantiomeri se găsesc în aceeași relație ca cea între un obiect și imaginea sa în oglindă (structuri nesuperpozabile).

Majoritatea substanțelor organice optic active conțin un atom de carbon de care se leagă patru substituenți diferiți, numit **atom de carbon asimetric** sau centru de chiralitate, notat cu asterisc.

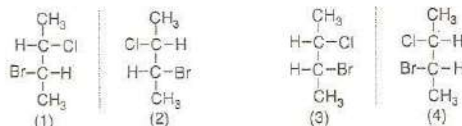
De exemplu, atomul de carbon 2 din molecula de 2-butanol este asimetric. Cei doi enantiatomeri se reprezintă:



Oglinda

Pentru un compus ce conține n atomi de carbon asimetrici, pot exista 2^n enantiomeri și 2^{n-1} perechi de enantiomeri.

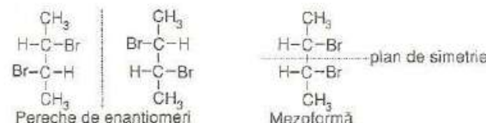
Exemplu: 2-bromo-3-cloro butanol prezintă două perechi de enantiomeri:



Cei patru stereoizomeri se află în următoarele relații:

- 1-2 și 3-4 relație de enantiomerie;
- 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 relație de diastereoizomerie.

În cazul în care cei doi atomi de carbon asimetrici prezintă substituenți identici se pot scrie trei stereoizomeri: doi enantomeri și o mezoformă. Structura mezoformă prezintă plan de simetrie interior și nu este optic activă.



Exemplu: 2, 3-dibromobutan.

14.5. Clasificarea compușilor organici

Compușii organici se împart în:

I. **Hidrocarburi** - substanțe binare formate din carbon și hidrogen;

II. **Compuși organici cu funcțiuni**, care pe lângă carbon și hidrogen conțin și atomi ai altor elemente organogene, prezenți de obicei sub forma grupărilor funcționale.

Clasificarea hidrocarburilor

Tabelul II.2

Tipul de hidrocarburi	Clasa de hidrocarburi	Formulă generală	Exemplu
Saturate	Alcani	C_nH_{2n+2} $n \geq 1$	CH_3-CH_2-CH_3 propan
	Cicloalcani	C_nH_{2n} $n \geq 3$	H_2C-CH_2 / H_2C-CH_2 ciclobutan
Nesaturate	Alchene	C_nH_{2n} $n \geq 2$	$H_2C=CH-CH_3$ propenă
	Alcadiene	C_nH_{2n-2} $n \geq 3$	$H_2C=CH-CH=CH_2$ butadienă
	Alchine	C_nH_{2n-2} $n \geq 2$	$HC\equiv C-CH_3$ propină
Aromatice	Arene	- arene mononucleare: C_nH_{2n-6} $n \geq 6$ - arene dinucleare: C_nH_{2n-12} $n \geq 10$ - arene polinucleare.	benzen naftalină

Clasificarea compuşilor organici cu funcţiuni

Tabelul II.3

Tipul de funcţiune	Clasa de compuşi	Formulă generală	Exemplu
Derivaţi cu funcţiuni simple	Derivaţi halogenaţi	R-X; X=F,Cl,Br,I.	H_3C-Cl clorometan
	Alcooli	R-OH	H_3C-OH metanol
	Fenoli	Ar-OH	fenol
	Amine	$R-NH_2$	H_3C-NH_2 metanamina
	Nitroderivaţi	$R-NO_2$	H_3C-NO_2
	Compuşi carbonilici	aldehide $R-C(=O)H$	$H_3C-C(=O)H$ etanal
		cetone $R-C(=O)R$	$H_3C-C(=O)CH_3$ propanonă (acetonă)
	Acizi carboxilici	$R-C(=O)OH$	$H_3C-C(=O)OH$ acid etanoic(acetic)
	Aminoacizi	$R-CH(NH_2)-COOH$	$H_3C-CH(NH_2)-COOH$ α-alanina
	Zaharide	- monozaharide - dizaharide - polizaharide	glucoza zaharoza amidon, celuloză

15. ALCANI

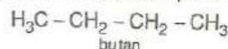
Alcanii sunt hidrocarburi saturate aciclice, care conţin în moleculă numai legături simple C-C şi C-H.

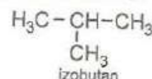
Formula generală: C_nH_{2n+2} unde n=1,2,3,... $N.E._{alcani}=0$

Primii patru termenii din clasa alcanilor au denumiri specifice. Numele alcanilor superiori cu catenă liniară se formează adăugând sufixul **-an** la numele grecesc al numărului de atomi de carbon din moleculă.

Formulă moleculară	Denumire	Formulă structurală
CH_4	metan	CH_4
C_2H_6	etan	H_3C-CH_3
C_3H_8	propan	H_3C-CH_2-CH_3
C_4H_{10}	butan	H_3C-CH_2-CH_2-CH_3
C_5H_{12}	pentan	H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3
C_6H_{14}	hexan	H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3
C_7H_{16}	heptan	H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3
C_8H_{18}	octan	H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3

Alcanii cu catene liniare se numesc normal alcani (n-alcani) iar cei cu catenă ramificată izoalcani. Începând cu al patrulea termen al seriei, alcanii prezintă izomerie de catenă.





Normal-alcanii formează o serie omoloagă în care termenii consecutivi diferă printr-o grupă metilen, $-CH_2-$.

Prin îndepărtarea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi se obţine un **radical** de hidrocarbură, o moleculă ce prezintă octet incomplet la unul dintre atomii de carbon. Radicalul obţinut se reprezintă R-.

Radicalii monovalenţi ai alcanilor se numesc **radicali alchil**. Denumirea radicalilor alchil se obţine prin înlocuirea sufixului -an cu sufixul -il în numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon.

Alcan (C_nH_{2n+2})	Radicali monovalenți $-C_nH_{2n+1}$	
CH_4 metan	H_3C- metil	
H_3C-CH_3 etan	H_3C-CH_2- etil	
$H_3C-CH_2-CH_3$ propan	$H_3C-CH_2-CH_2-$ propil	$H_3C-CH(-)-CH_3$ izopropil
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ butan	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-$ butil	$H_3C-CH_2-CH(-)-CH_3$ sec-butil
$H_3C-CH(CH_3)-CH_3$ izobutan	$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-$ izobutil	$H_3C-C(-)(CH_3)-CH_3$ terț-butil

Reguli de denumire a izoalcanilor:

1. - se alege drept catenă de bază lanțul cel mai lung de atomi de carbon;
2. - se numerotează catena astfel încât ramificațiile să ocupe pozițiile cu numerele cele mai mici;

$$\overset{1}{H_3C}-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH}(H_2C-CH_3)-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$$

3. - denumirea izoalcanului se formează prin adăugarea la numele alcanului cu catena de bază aleasă, a denumirilor ramificațiilor ca radicali, în ordine alfabetică, indicând poziția acestora prin numerele corespunzătoare ⇒ 4-etil-2,2-dimetilhexan.

Structură.

În alcani, toți atomii de carbon sunt hibridizați sp^3 și formează numai legături simple σ, C-H și C-C. Unghiurile dintre legături sunt de 109°28', și lungimile legăturilor sunt: d_{C-C}=1,54Å, d_{C-H}=1,1Å.

Proprietăți fizice:

- alcanii inferiori (C_1-C_4) sunt gazoși, cei mijlocii (C_5-C_{17}) lichizi iar cei superiori solizi;

- punctele de fierbere și de topire cresc odată cu numărul de atomi de carbon; alcanii cu catenă ramificată au puncte de fierbere mai mici decât ale izomerilor cu catenă liniară;

Exemplu: pentru izomerii cu formula C_6H_{14}:

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$
n-hexan (1)

$$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$$
2-metilpentan (2)

$$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$$
3-metil pentan (3)

$$H_3C-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$$
2,3-dimetilbutan (4)

$$H_3C-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$
2,2-dimetilbutan (5)

Ordinea crescătoare a punctelor de fierbere este:

$$p.f._{(5)}<p.f._{(4)}<p.f._{(2)}<p.f._{(3)}<p.f._{(1)}.$$

Alcanii sunt insolubili în apă dar solubili în solvenți organici.

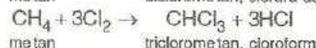
Proprietăți chimice:

1. **Reacția de halogenare** - constă în înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula unui alcan cu atomi de halogen. Reacțiile au loc cu Cl_2 sau Br_2 în prezența luminii sau la temperaturi ridicate de aproximativ 500°C. Se obțin amestecuri de derivați halogenați:

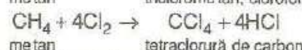
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
metan — clorometan (clorură de metil)



$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + 2HCl$ (metan; diclorometan, clorură de metilen)

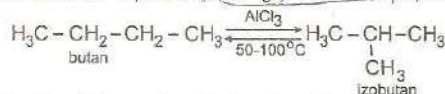


$CH_4 + 3Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + 3HCl$ (metan; triclorometan, cloroform)



$CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$ (metan; tetraclorură de carbon)

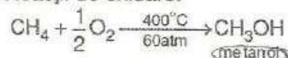
2. **Reacția de izomerizare** - n-alcanii se transformă reversibil în izoalcani în prezența $AlCl_3$ și urme de apă, la 50-100°C:



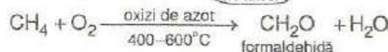
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \underset{50-100^\circ C}{\overset{AlCl_3}{\rightleftharpoons}} H_3C-CH(CH_3)-CH_3$ (butan; izobutan)

Aplicație: obținerea benzinelor de calitate superioară (cu cifra octanică, C.O., ridicată) deoarece izoalcanii ard mai bine în motoarele cu explozie ale automobilelor decât normal-alcanii ($C.O._{izooctan}=100$; $C.O._{n\text{-}heptan}=0$).

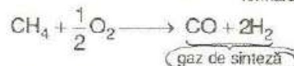
3. **Reacții de oxidare.**



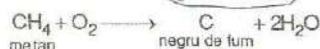
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[60atm]{400^\circ C} CH_3OH$ (metanol)



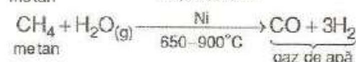
$CH_4 + O_2 \xrightarrow[400-600^\circ C]{oxizi\ de\ azot} CH_2O + H_2O$ (formaldehidă)



$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$ (gaz de sinteză)



$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$ (metan; negru de fum)

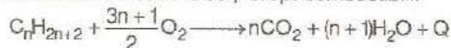


$CH_4 + H_2O_{(g)} \xrightarrow[650-900^\circ C]{Ni} CO + 3H_2$ (metan; gaz de apă)



$CH_4 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[1000^\circ C]{Pt} HCN + 3H_2O$ (r. de amonoxidare)

4. **Reacția de ardere** - are loc cu degajare de căldură, de aceea alcanii sunt folosiți drept combustibili.

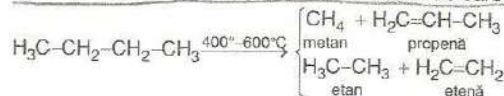


$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$

5. **Descompunerea termică.**

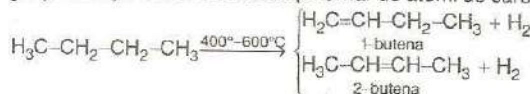
La descompunerea termică a butanului, la 400°-600°C, au loc:

- reacții de cracare (ruperea legăturii carbon-carbon); se obțin alcani și alchene cu număr mai mic de atomi de carbon;



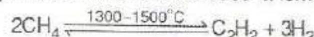
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{400^\circ-600^\circ C} \begin{cases} CH_4 + H_2C=CH-CH_3 \text{ (metan; propenă)} \\ H_3C-CH_3 + H_2C=CH_2 \text{ (etan; etenă)} \end{cases}$

- reacții de dehidrogenare (ruperea legăturii carbon-hidrogen); se obțin alchene cu același număr de atomi de carbon;



$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{400^\circ-600^\circ C} \begin{cases} H_2C=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \text{ (1-butena)} \\ H_3C-CH=CH-CH_3 + H_2 \text{ (2-butena)} \end{cases}$

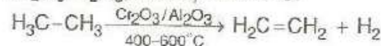
Reacția de piroliză a metanului conduce la formarea acetilenei:



$2CH_4 \xrightarrow{1300-1500^\circ C} C_2H_2 + 3H_2$

Reacție secundară: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$

6. **Reacția de dehidrogenare catalitică** a alcanilor are loc la 400°-600°C în prezența unor catalizatori ca Pt sau Cr_2O_3/Al_2O_3. Se obțin alchene.



$H_3C-CH_3 \xrightarrow[400-600^\circ C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} H_2C=CH_2 + H_2$

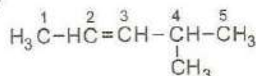
16. ALCHENE

Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate aciclice care conțin o legătură dublă între doi atomi de carbon. $>C=C<$

Formula generală: C_nH_{2n} unde n=2,3,4,...$N.E._{alchene}=1$

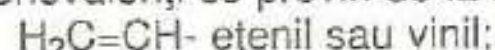
Alchenele se denumesc înlocuind sufixul **-an** din numele alcanului cu același număr de atomi de carbon, cu sufixul **-enă**. În cazul alchenelor cu catenă ramificată catena de bază trebuie să conțină legătura dublă, iar numerotarea catenei se face astfel încât dubla legătură să aibă numărul cel mai mic.

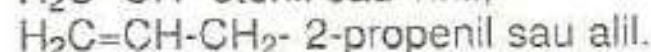
Exemplu:



4-metil-2-pentenă

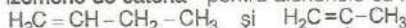
Radicali monovalenţi ce provin de la alchene sunt:

 etenil sau vinil;

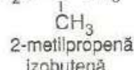
 2-propenil sau alil.

Izomerie

- **izomerie de catenă** - pentru alchenele cu n≥4;

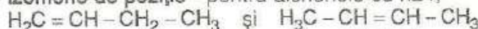


1-butenă



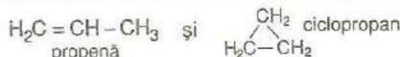
2-metilpropenă izobutenă

- **izomerie de poziţie** - pentru alchenele cu n≥4;



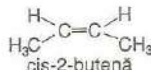
1-butenă 2-butenă

- **izomerie de funcţiune** - cu cicloalcanii, pentru alchenele cu n≥3;

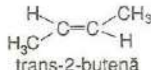


propenă ciclopropan

- **izomerie geometrică** - pentru alchenele cu substituenţi diferiţi la fiecare din cei doi atomi de carbon implicaţi în legătura dublă.



cis-2-butenă



trans-2-butenă

Structură.

În alchene, atomii de carbon implicaţi în legătura dublă sunt hibridizaţi sp^2 iar ceilalţi atomi de carbon sunt hibridizaţi sp^3. Unghiurile dintre legăturile formate de atomii de carbon sp^2 sunt 120°. Lungimea legăturii duble $d_{C=C}$ este de 1,33Å.

În molecula de etenă toţi atomii sunt coplanari.

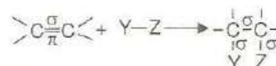
Proprietăţi fizice:

- alchenele inferioare (C_2-C_4) sunt gaze, cele mijlocii (C_5-C_{18}) lichide şi cele superioare sunt solide;

- punctele de fierbere ale alchenelor cresc odată cu creşterea masei molare, fiind mai mici decât ale alcanilor corespunzători;
- alchenele sunt insolubile în apă dar solubile în solvenţi organici.

Proprietăţi chimice:

1. **Reacţii de adiţie** - are loc cu desfacerea legăturii π şi formarea a două legături σ la fiecare atom de carbon al legăturii duble.

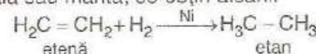


- adiţia hidrogenului (hidrogenare) are loc în prezenţa unor catalizatori ca Ni, Pt, Pd la temperatură şi presiune normală sau mărită; se obţin alcani.

$$H_2C=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} H_3C-CH_3$$

etenă etan

- adiţia halogenilor (Cl_2, Br_2, I_2) în solvenţi nepolari (CCl_4) conduc la obţinerea unor compuşi dihalogenaţi vicinali.



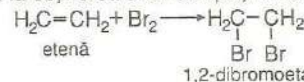
etenă 1,2-dibromoetan

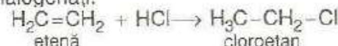
Reacţia serveşte la recunoaşterea sau dozarea alchenelor, deorece soluţiile de brom în CCl_4 sau CH_2Cl_2, de culoare galben-brun, se decolorează în urma reacţiei.

- adiţia hidracizilor (HCl, HBr, HI) conduce la compuşi monohalogenaţi.

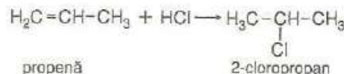
$$H_2C=CH_2 + HCl \rightarrow H_3C-CH_2-Cl$$

etenă cloroetan

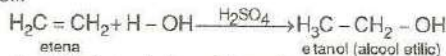




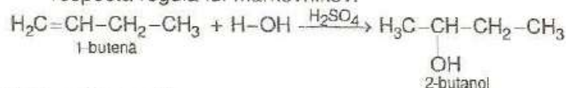
În cazul adiţiei hidracizilor la alchenele nesimetrice, atomul de hidrogen se leagă de atomul de carbon al legăturii duble mai bogat în hidrogen, iar atomul de halogen se leagă de atomul de carbon al legăturii duble mai sărac în hidrogen (Regula lui Markovnikov).



- adiția apei la alchene este catalizată de acizi și conduce la alcooli.

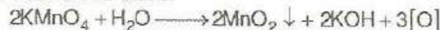


În cazul adiției apei la alchenele nesimetrice se respectă regula lui Markovnikov.

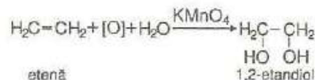


2. Reacții de oxidare

a) oxidare blândă cu agenți oxidanți slabi: $KMnO_4$ în mediu neutru sau bazic.

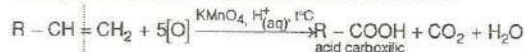


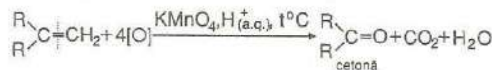
La oxidarea blândă se rupe legătura π dintre cei doi atomi de carbon. Se formează un diol.

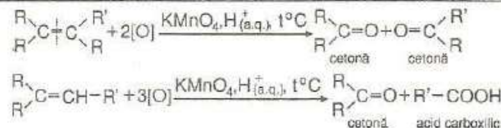


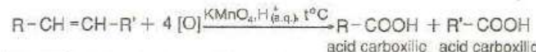
Reacția servește la recunoașterea alchenelor, deoarece soluția apoasă de $KMnO_4$ de culoare violetă se decolorează în urma reacției și se depune MnO_2 de culoare brună.

b) oxidare energică cu $KMnO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$, în mediu acid, la cald. Se rupe legătura dublă și se formează, în funcție de structura alchenei, acizi sau cetone.

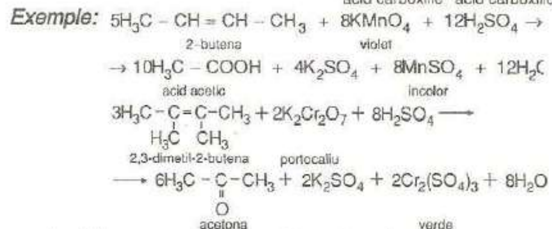




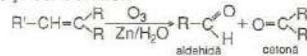




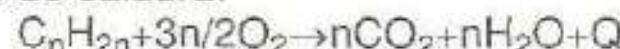
Exemple:



c) oxidarea cu ozon a alchenelor decurge cu ruperea legăturii duble și cu formarea, în mediu reducător, de compuși carbonilici:



4. Reacția de ardere a alchenelor conduce la CO_2 și H_2O, cu degajare de căldură:



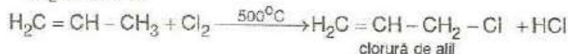
5. Reacția de polimerizare decurge ca o poliadiție cu formarea unui polimer.



Dacă la reacție participă monomeri diferiți, reacția se numește copolimerizare, se formează un copolimer:



6. **Reacția de substituție** în poziție alilică are loc cu Cl_2 sau Br_2 la 500°C.



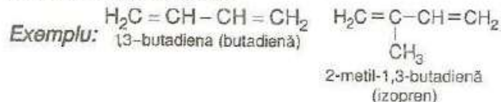
17. ALCADIENE (DIENE)

Alcadienele sunt hidrocarburi nesaturate aciclice care conțin în moleculă două legături duble carbon-carbon.

Formula generală: C_nH_{2n-2} unde n=3,4,5,... $N.E._{alcadiene}=2$

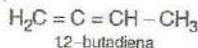
Alcadienele se denumesc înlocuind terminația -n din numele alcanului cu același număr de atomi de carbon, cu sufixul **-dienă**, precizându-se poziția legăturilor duble prin cifrele corespunzătoare.

Exemplu:

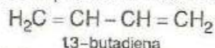


După poziția relativă a legăturilor duble se deosebesc:

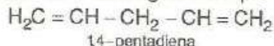
- **diene cumulate** - legăturile duble au un atom de carbon comun:



- **diene conjugate** - legăturile duble sunt despărțite de o legătură simplă carbon-carbon:

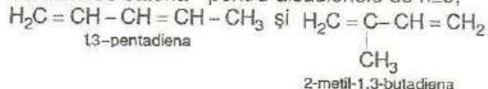


- **diene disjuncte (izolate)** - legăturile sunt despărțite prin două sau mai multe legături simple carbon-carbon:

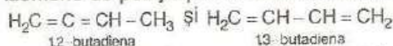


Izomerie

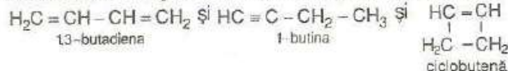
- **izomerie de catenă** - pentru alcadienele de n≥5;



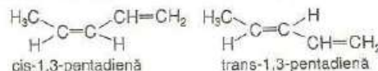
- **izomerie de poziție** pentru alcadienele cu n≥4;



- **izomerie de funcțiune** cu alchinele și cicloalchenele:



- **izomerie geometrică** - pentru dienele cu substituenți diferiți la cel puțin doi atomi de carbon uniți prin legătură dublă:



Proprietăți fizice:

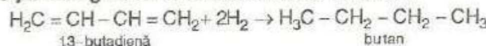
- butadiena este gaz iar izoprenul este lichid;
- au miros caracteristic;
- sunt insolubile în apă dar solubile în solvenți organici.

Proprietăți chimice:

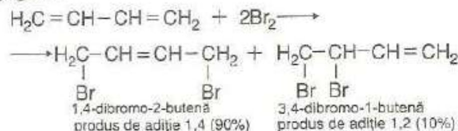
Dienele dau reacțiile caracteristice legăturii duble: adiție, oxidare și polimerizare.

Dienele cu legături duble conjugate dau reacții de adiție în pozițiile 1,4 ale sistemului conjugat, alături de cantități variabile de produși de adiție 1,2.

Adiția hidrogenului la diene conduce la alcani:

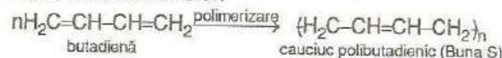


Adiția halogenilor (Cl_2 sau Br_2) la dienele cu legături duble conjugate:



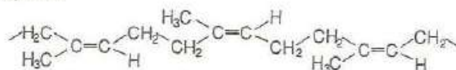
În exces de brom se obține 1,2,3,4-tetrabrombutan.

- **Polimerizarea dienelor:**

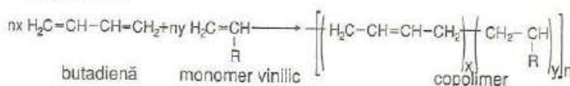




Cauciucul natural este un polimer al izoprenului: cis-1,4 poliizopren.



- **Reacția de copolimerizare** a butadienei cu monomeri vinilici este:

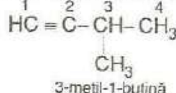


18. ALCHINE

Alchinele sunt hidrocarburi nesaturate aciclice care conțin în moleculă o legătură triplă între doi atomi de carbon.

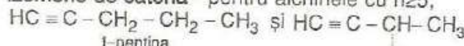
Formula generală: C_nH_{2n-2} unde n=2,3,4,... $N.E._{alchine}=2$

Alchinele se denumesc înlocuind sufixul **-an** din numele alcanului cu același număr de atomi de carbon, cu sufixul **-ină**. Poziția legăturii triple se indică printr-o cifră corespunzătoare numerotării catenei de bază ce conține legătura triplă.

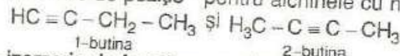


Izomerie

- **izomerie de catenă** - pentru alchinele cu n≥5;



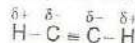
- **izomerie de poziție** - pentru alchinele cu n≥4;



- **izomerie de funcțiune** cu dienele și cicloalchenele.

Structură

Atomii de carbon implicați în legătura triplă sunt hibridizați sp. Legăturile formate de acești atomi formează unghiuri de 180°. Lungimea legăturii triple -C≡C- este de 1,2Å.
În acetilenă cei patru atomi sunt coliniari:



Molecula de acetilenă este polarizată deoarece atomii de carbon hibridizați sp sunt mai electronegativi.

Proprietăți fizice.

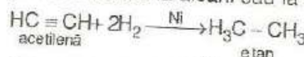
- primii trei termeni din seria alchinelor sunt gazoși; începând de la 2-butină termenii următori sunt lichizi iar cei superiori sunt solizi;
- punctele de fierbere ale alchinelor cresc cu creșterea masei molare și sunt mai mari decât ale alchenelor cu aceleași număr de atomi de carbon;
- acetilena este parțial solubilă în apă, datorită polarizării moleculei (1litru de apă dizolvă 1litru de acetilenă).

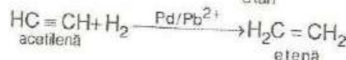
Proprietăți chimice

Legătura triplă imprimă moleculelor un caracter nesaturat mai puternic decât legătura dublă. Reacțiile caracteristice sunt reacțiile de adiție și reacțiile de substituție a atomului de hidrogen legat de atomul de C_{sp}.

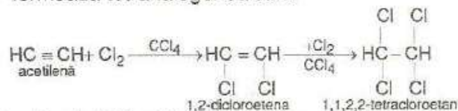
1. **Reacții de adiție** - decurg în două etape (uneori separabile): în prima etapă se obțin produși nesaturați, iar în exces de reactant se obțin produși saturați.

   a) **adiția hidrogenului** în funcție de catalizatorii folosiți poate conduce la alcani sau la alchene:

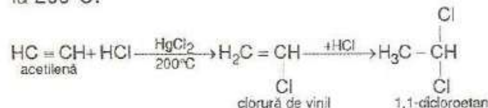




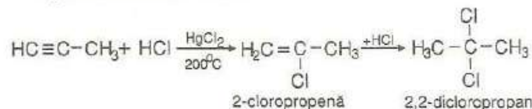
b) **adiția de halogeni** (Cl_2, Br_2) în solvent inert, conduce la dihalogeno-alchene care cu exces de halogen formează tetrahalogenoalcani:



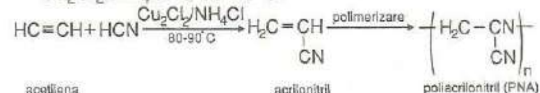
c) **adiția de hidracizi** (HCl, HBr) are loc în prezența $HgCl_2$ la 200°C:



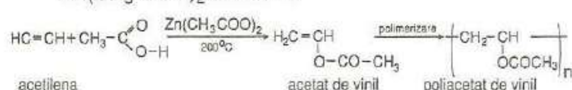
Adiția hidracizilor la alchinele nesimetrice decurge după regula lui Markovnikov:



d) **adiția acidului cianhidric** are loc în prezența Cu_2Cl_2/NH_4Cl la 80-90°C.

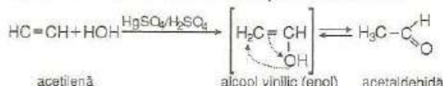


e) **adiția acidului acetic** are loc în prezența $Zn(CH_3\text{-}COO)_2$ la 200°C.

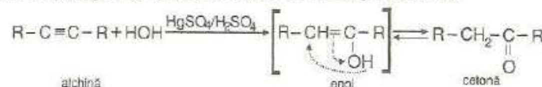


f) **adiția apei (reacția Kucerov)** are loc în prezența $HgSO_4$ și H_2SO_4. Se obține ca intermediar un enol instabil care

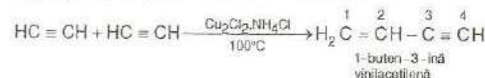
tautomerizează într-un compus carbonilic.

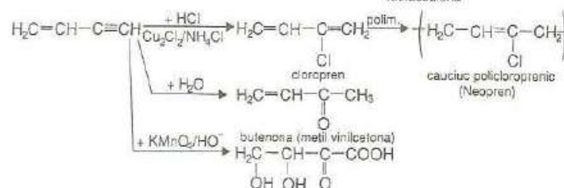


Prin adiția apei la celelalte alchine se obțin cetone:

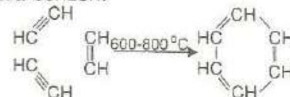


2. **Reacția de dimerizare** a acetilenei are loc în prezența Cu_2Cl_2/NH_4Cl și conduce la vinilacetilenă.





3. **Reacția de trimerizare** a acetilenei are loc la trecerea acesteia prin tuburi ceramice încălzite la 600-800°C, când se formează benzen:



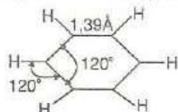
4. **Reacții de substituție** ale alchinelor cu legătură triplă marginală are loc cu:

a) metale alcaline și alcalino-pământoase; se formează acetiluri stabile la temperatură obișnuită care reacționează ușor cu apa și cu derivații halogenați primari:

Radicali proveniți de la arene:



Structura benzenului. Benzenul C_6H_6, are o moleculă polară de forma unui hexagon regulat (d_{C-C}=1,39Å). Cei șase atomi de carbon sunt hibridizați sp^2. Fiecare atom de carbon formează două legături σ cu alți doi atomi de carbon și o legătură σ cu un atom de hidrogen. Fiecare atom de carbon participă cu un orbital p nehibridizat la formarea unui orbital molecular extins care cuprinde toți atomii ciclului. Ansamblul celor șase electroni π din orbitalul molecular formează un nor electronic aflat deasupra și dedesubtul planului moleculei benzenului.





Formula Kekulé: reprezintă corect pozițiile atomilor de carbon și hidrogen dar nu și pe cea a electronilor π care sunt delocalizați. Pentru a reprezenta corect delocalizarea electronilor π din nucleul benzenic, se utilizează formula:

Caracterul aromatic al benzenului este determinat de prezența celor șase electroni π delocalizați.

Caracterul aromatic scade în seria: benzen > naftalină > > antracen.

Proprietăți fizice

Arenele mononucleare sunt lichide (benzen, toluen, xileni) iar cele polinucleare sunt solide (naftalină, antracen, fenantren, difenil). Arenele au miros caracteristic.

Punctul de fierbere al toluenului este mai mare decât al benzenului datorită masei molare mai mari a toluenului.

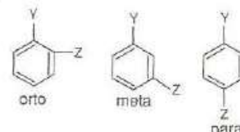
Punctul de topire al toluenului este mai mic decât al benzenului datorită simetriei pronunțate a moleculei de benzen.

Arenele sunt insolubile în apă dar solubile în solvenți organici.

Naftalina sublimează.

Proprietăți chimice

1. **Reacții de substituție** la nucleu constau în înlocuirea unui atom de hidrogen cu un alt atom sau cu o grupare de atomi. Din benzen se obține un singur compus monosubstituit C_6H_5 - Y. O nouă substituție poate conduce la trei compuși disubstituiți:



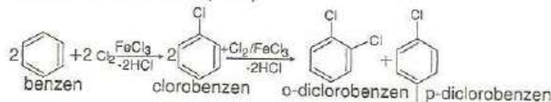
Locul pe care îl ocupă noul substituent (Z) depinde de natura substituentului preexistent (Y).

Substituenții se clasifică:

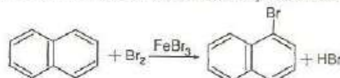
- **substituenți de ordinul I** care orientează noul substituent în orto și para; în general acești substituenți activează nucleul (substituția are loc mai ușor, cu viteză mai mare decât la benzen);
- **substituenți de ordinul II** care orientează noul substituent în meta, acești substituenți dezactivează nucleul (substituția are loc mai greu, cu viteză mai mică decât la benzen);

Ordin	Orientare	Reactivitate	Exemple
I	orto și para	activează nucleul	$-NR_2$, -NHR, $-NH_2$, -OH, -OR, -OCOR, $-C_6H_5$, $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH=CH_2$, $-CR_3$.
		dezactivează nucleul	F, Cl, Br, I, CH_2Cl.
II	meta	dezactivează nucleul	$-NO_2$, -CN, $-SO_3H$, -COOH, $-CONH_2$, -COOR, -CHO, -COR, CCl_3, $-N^+H_3$, $-N^+R_3$.

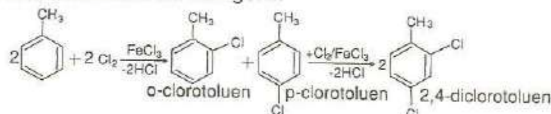
a) **Reacția de halogenare** are loc cu Cl_2 sau Br_2, în prezență de catalizatori ca $FeCl_3$ sau $FeBr_3$ și conduce la clorobenzen sau bromobenzen. Cu exces de halogen se obțin compuși dihalogenați (orto și para):



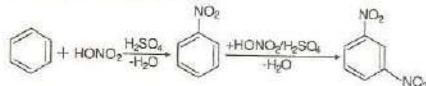
Prin reacția naftalinei cu bromul se obține α-bromonaftalină.



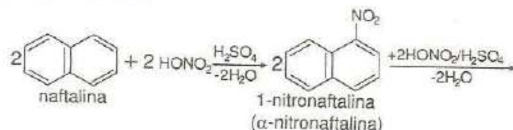
Reacția toluenului cu halogenii:

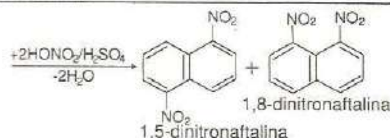


b) **Reacția de nitrare** are loc cu amestec nitrant (HNO_3+H_2SO_4) la încălzire și conduce la nitrobenzen. Cu amestec mai concentrat și la temperatură mai înaltă se obține meta-dinitrobenzen:

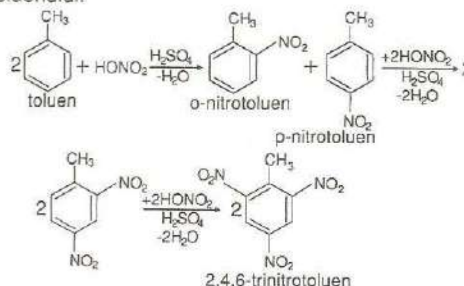


Nitrarea naftalinei:

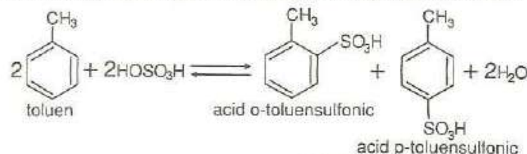


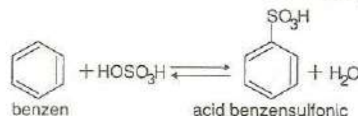


Nitrarea toluenului:

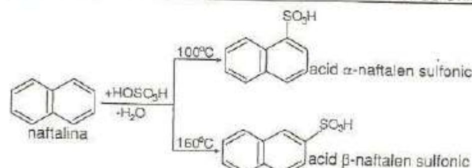


c) **Reacția de sulfonare** are loc cu H_2SO_4 concentrat sau cu oleum (H_2SO_4+SO_3) și la încălzire; se obțin acizi sulfonici:



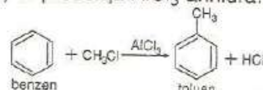


La sulfonarea naftalinei se obțin produși ce diferă în funcție de temperatura de lucru:

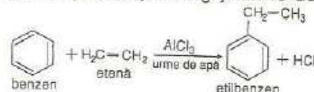


d) **Reacția de alchilare** Friedel-Crafts are loc:

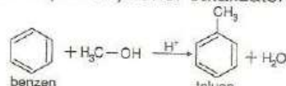
- cu compuși halogenați (cu reactivitate normală sau mărită) în prezența $AlCl_3$ anhidră:



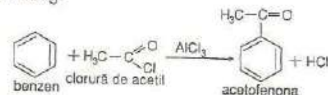
- cu alchene în prezența $AlCl_3$ și urme de apă:



- cu alcooli în prezența unor catalizatori acizi:



e) **Reacția de acilare** Friedel-Crafts are loc cu cloruri acide în prezența $AlCl_3$:



2. **Reacția de halogenare** la catena laterală are loc cu Cl_2 sau Br_2 în prezența luminii:

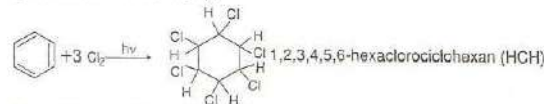


3. **Reacții de adiție** la nucleu în condiții energice:

a) **adiția de hidrogen** are loc în prezență de Ni:

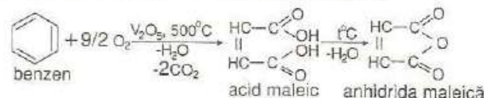


b) **adiția de halogeni** (Cl_2 sau Br_2) are loc în prezența luminii. Se obține hexaclorociclohexan sau hexabromociclo-hexan (amestec de izomeri):

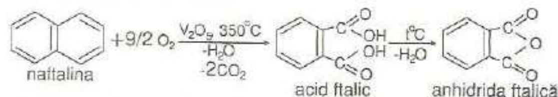


4. **Reacții de oxidare** la nucleu:

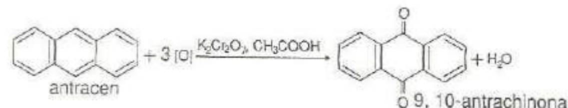
Benzenul se oxidează în condiții energice:



Naftalina are caracter aromatic mai slab decât benzenul și se oxidează mai ușor:

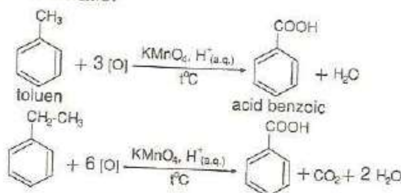


Antracenul se oxidează mai ușor decât naftalina, având caracter aromatic mai slab:



5. Reacții de oxidare la catena laterală:

Oxidarea la catena laterală are loc la atomul de carbon legat de nucleul aromatic:

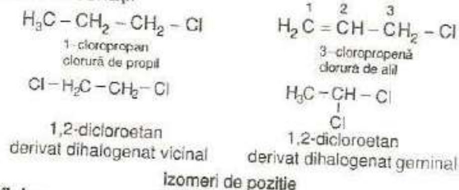


20. DERIVAȚI HALOGENAȚI

Derivații halogenați sunt compuși care conțin în moleculă unul sau mai mulți atomi de halogen.

Formula genrală: R-X unde R este un radical de hidrocarbură, X este F, Cl, Br sau I.

Derivații halogenați se denumesc adăugând prefixele fluoro, cloro-, bromo-, iodo-, la numele hidrocarburii corespunzătoare, indicând și poziția halogenului prin cifre. Uzual, derivații halogenați se denumesc ca halogenuri a radicalilor hidrocarbonați.



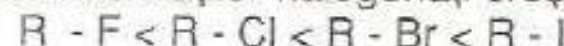
Proprietăți fizice

Derivații halogenați alifatici inferiori sunt gazoși, cei mijlocii sunt lichizi iar cei superiori sunt solizi. Derivații halogenați aromatici sunt solizi.

Sunt insolubili în apă având densitatea mai mare decât cea a apei.

Proprietăți chimice

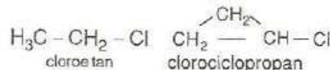
Reactivitatea derivaților halogenați crește în ordinea:



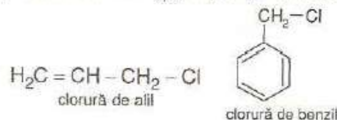
deoarece energiile de legătură scad în acest sens.

În funcție de radicalul legat de atomul de halogen, derivații halogenați se clasifică:

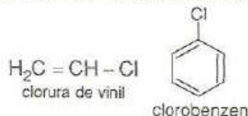
- derivați cu reactivitate normală - care conțin atomul de halogen legat de un atom C_{sp3}:



- derivați cu reactivitate mărită - care conțin atomul de halogen legat de un atom C_{sp3} în poziție alilică sau benzilică:

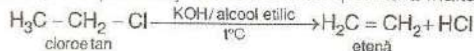


- derivați cu reactivitate scăzută - care conțin atomul de halogen legat de un atom C_{sp2} implicat într-o legătură dublă sau al unui nucleu aromatic:



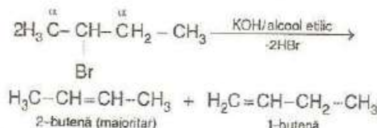
Derivații halogenați cu reactivitate scăzută reacționează în condiții normale doar cu magneziul.

1. Reacția de dehidrohalogenare a derivaților halogenați cu reactivitate normală și mărită are loc în prezența de baze tari (NaOH, KOH) în soluții alcoolice la temperatură înaltă.



Dacă prin eliminarea de hidracid se pot forma două alchene, se formează în proporţie mai mare alchena cea mai substituită (regula lui Zaiţev).

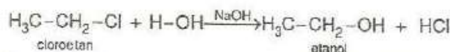
Pentru formarea alchenei mai substituite se elimină atomul de hidrogen de la atomul de carbon din α cel mai sărac în hidrogen.



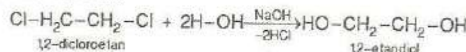
2. Reacţii de substituţie

a) Reacţia de hidroliză a derivaţilor cu reactivitate normală şi mărită are loc cu soluţii apoase de baze tari.

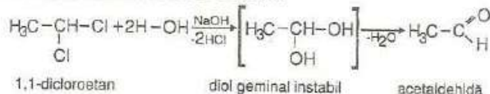
Derivaţii monohalogenaţi formează prin reacţia de hidroliză alcooli:

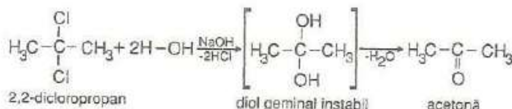


Derivaţii dihalogenaţi vicinali formează prin reacţia de hidroliză dioli:

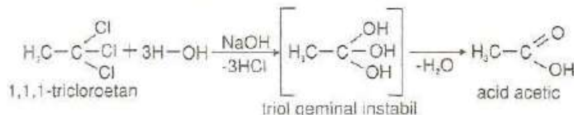


Derivaţii dihalogenaţi geminali formează prin reacţia de hidroliză aldehide sau cetone:

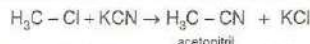




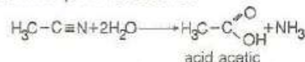
Derivaţii trihalogenaţi geminali formează prin reacţia de hidroliză acizi carboxilici.

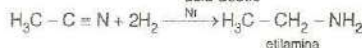


b) Reacţia cu cianuri alcaline (KCN, NaCN) a derivaţilor halogenaţi cu reactivitate normală sau mărită conduce la nitrili:

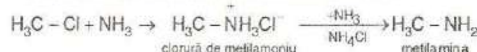


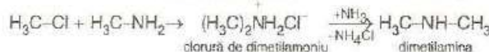
Din nitrili se pot obţine acizi carboxilici prin reacţia de hidroliză şi amine prin reducere:

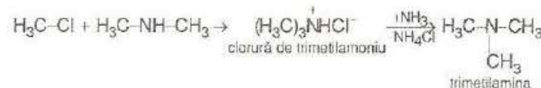


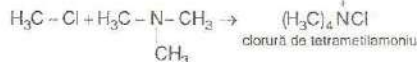


c) Reacţia cu amoniac şi amine (alchilare Hofmann) conduce la amestecuri de amine primare, secundare şi terţiare alături de o sare cuaternară de amoniu:

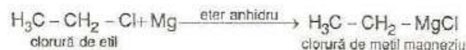


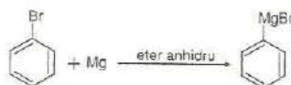




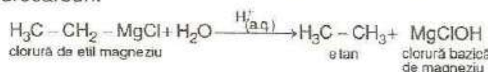


3. Reacţia cu magneziu are loc în eter anhidru şi conduce la compuşi organomagnezieni.





Prin hidroliza compușilor organomagnezieni se obțin hidrocarburi.



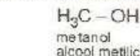
21. ALCOOLI

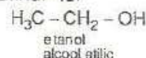
Alcooli sunt compuși organici care conțin în moleculă grupa funcțională hidroxil (-OH) legată de un atom de carbon saturat (C_{sp3}).

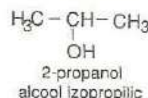
Formula generală: R-OH unde R - este un radical de hidrocarbură.

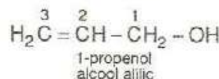
Formula generală a alcoolilor mondridroxilici saturați aciclici este: $C_nH_{2n+2}O$.

Alcooli monohidroxilici se denumesc prin adăugarea sufixului **-ol** la numele hidrocarburii de bază indicând și poziția grupării hidroxil prin cifre. Uzual alcooli se denumesc și prin asocierea cuvântului alcool la numele radicalului hidrocarbonat la care se adaugă sufixul **-ic**.

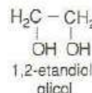


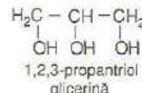






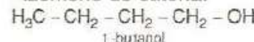
Dacă alcoolul conține mai multe grupe hidroxil se indică numărul și poziția acestora:



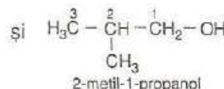


Izomerie

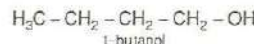
- izomerie de catenă:



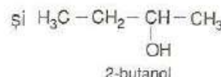
și



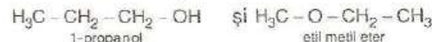
- izomerie de poziție:



și



- izomerie de funcțiune cu eterii:



Proprietăți fizice

Alcoolii sunt substanțe lichide cu punct de fierbere anormal de ridicat în raport cu masa molară a acestora datorită asociației moleculelor prin legături de hidrogen. Termenii superiori ai alcoolilor sunt solizi.

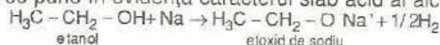
Termenii inferiori sunt solubili în apă în orice proporție deoarece se formează legături de hidrogen între moleculele de apă și moleculele de alcool. Dizolvarea alcoolilor în apă este exotermă și are loc cu contracție de volum.

Alcooli superiori sunt solubili în solvenți organici.

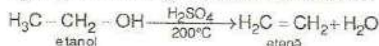
Proprietăți chimice

Comportarea chimică a alcoolilor este determinată de prezența grupării funcționale hidroxil, a cărei reactivitate este mai mare la termenii alifatici inferiori.

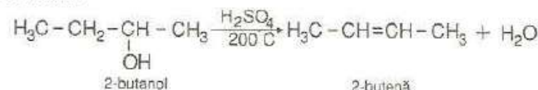
1. **Reacția cu sodiul** conduce la alcoxizi. Prin această reacție se pune în evidență caracterul slab acid al alcoolilor.



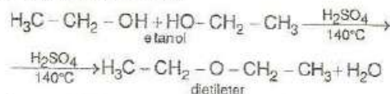
2. **Reacția de deshidratare** a alcoolilor are loc în prezența de H_2SO_4 la 200°C și conduce la alchene.



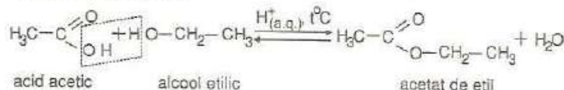
Eliminarea moleculei de apă din alcooli are loc conform regulii lui Zaițev, formându-se majoritar alchena cea mai substituită.



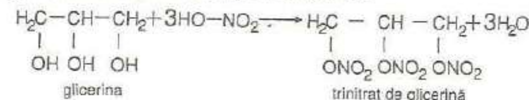
3. **Reacția de eterificare** are loc în prezența H_2SO_4 la 140°C. Prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de alcool se formează eteri.



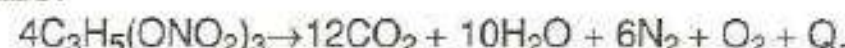
4. **Reacția de esterificare** are loc cu acizi carbolxilici sau derivați funcționali ai acizilor carboxilici, în mediu acid și conduce la esteri.



În reacția glicerinei cu acidul azotic se formează trinitratul de glicerină utilizat la obținerea dinamitei.



Trinitratul de glicerină se descompune rezultând un volum mare de gaze.

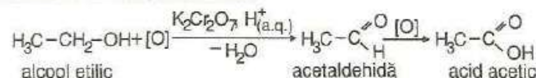


5. **Reacția de oxidare** a alcoolilor conduce la aldehide, cetone sau acizi carboxilici în funcție de agentul oxidant folosit și natura alcoolului.

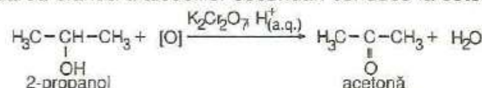
a) **oxidarea blândă** a alcoolilor primari și secundari are loc cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid.

Alcoolii primari formează prin oxidare blândă aldehide.

În cazul unui contact prelungit cu agentul oxidant sau în cazul utilizării unui agent mai energic, aldehidele se oxidează la acizi carboxilici.

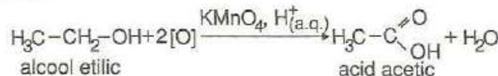


Oxidarea blândă a alcoolilor secundari conduce la cetone:



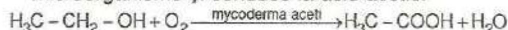
b) **oxidarea energică** a alcoolilor are loc cu $KMnO_4$ în mediu acid.

Alcooli primari formează prin oxidare energică acizi carboxilici.

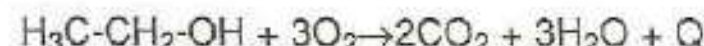


Prin oxidarea energică a alcoolilor secundari și terțiari se obțin amestecuri de acizi.

6. **Oxidarea aerobă** a etanolului are loc sub acțiunea unor microorganisme și conduce la acid acetic.



7. **Arderea alcoolilor** conduce la CO_2 și H_2O cu degajare de căldură.



22. FENOLI

Fenolii sunt compuşi organici care conţin în moleculă grupa funcţională hidroxil legată de un atom de carbon al nucleului benzenic.

Formula generală: Ar-OH unde Ar-este un radical aromatic.

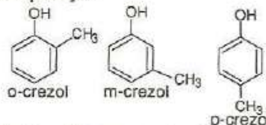
Formula generală a fenolilor monohidroxilici mononucleari este $C_nH_{2n-6}O$.

Fenolii se denumesc prin adăugarea sufixului **-ol** la numele hidrocarburii corespunzătoare. Pentru fenolii polihidroxilici se indică numărul şi poziţia grupărilor hidroxil. Numeroşi fenoli au denumiri uzuale.

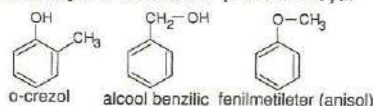


Izomerie.

- **izomerie de poziţie:**



- **izomerie de funcţiune** cu alcoolii şi eterii micşti:



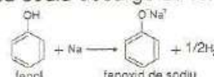
Proprietăţi fizice

Fenolii monohidroxilici sunt solizi, cu miros caracteristic, puţin solubili în apă, solubili în alcooli şi eter. Fenolii polihidroxilici sunt substanţe cristaline, solubile în apă.

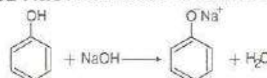
Fenolul pur este solid cristalin, incolor, higroscopic; în aer se autooxidează şi se colorează în roşu-brun.

1. **Reacţii ale grupei hidroxil**

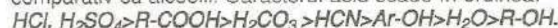
a) **Reacţia cu sodiu** decurge cu formare de fenoxizi:



b) **Reacţia cu NaOH** conduce la formarea de fenoxizi:

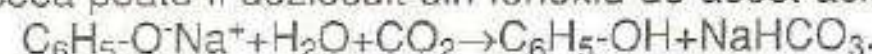


Această reacţie demonstrează caracterul mai acid al fenolilor comparativ cu alcoolii. Caracterul acid scade în ordinea:



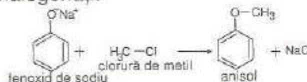
HCl, H_2SO_4>R-COOH>H_2CO_3>HCN>Ar-OH>H_2O>R-OH.

Fenolul este un acid mai slab decât acidul carbonic şi de aceea poate fi dezlocuit din fenoxid de acest acid:

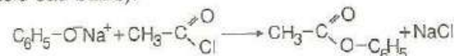


$$C_6H_5\text{-}O^-Na^+ + H_2O + CO_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}OH + NaHCO_3.$$

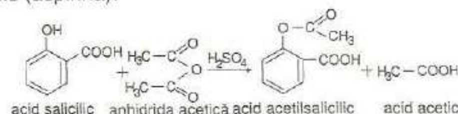
c) **Reacţia de eterificare** are loc prin tratarea fenoxizilor cu derivaţi halogenaţi:



d) **Reacţia de esterificare** are loc prin tratarea fenolilor cu cloruri acide (în mediu bazic) sau cu anhidride acide (în mediu acid sau bazic):

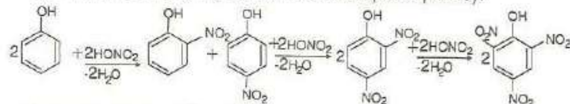


Prin acetilarea acidului salicilic se obţine acidul acetilsalicilic (aspirina):



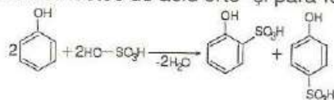
2. **Reacţii de substituţie** la nucleul aromatic au loc în poziţiile orto şi para, gruparea hidroxil fiind substituent de ordinul I, activează nucleul în reacţii de substituţie.

a) **reacția de nitrare** cu HNO_3 diluat conduce la un amestec de orto- și paranitrofenol; cu HNO_3 concentrat se obține 2,4-dinitrofenol și 2,4,6-trinitrofenol (acid picric).

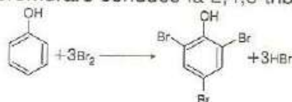


Derivații nitrați ai fenolului au un caracter acid mai puternic decât acesta.

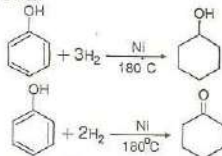
b) **reacția de sulfonare** are loc cu H_2SO_4 concentrat și conduce la un amestec de acid orto- și para-fenolsulfonic:



c) **reacția de bromurare** conduce la 2,4,6-tribromofenol.



3. **Hidrogenarea catalitică** a fenolului în prezență de catalizator de nichel, la 180°C conduce la ciclohexanol și puțină ciclohexanonă:



4. **Identificarea fenolilor**

Fenolii dau cu soluție apoasă de $FeCl_3$ colorații caracteristice care servesc la recunoașterea lor:

- **violet:** fenol, α-naftol; **verde:** pirocatechină, β-naftol; **albastru:** crezoli, hidrochinonă.

23. AMINE

Aminele sunt compuși organici care conțin în moleculă grupa amino ($-NH_2$) sau amino substituită ($-NHR$, $-NR_2$).

În funcție de numărul radicalilor organici legați de atomul de azot se disting:

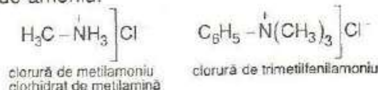
- **amine primare:** $R-\ddot{N}H_2$
- **amine secundare:** $R-\ddot{N}H-R$
- **amine terțiare:** $R_3\ddot{N}$

Aminele se denumesc prin adăugarea sufixului **amină** la numele radicalului de hidrocarbură sau la numele hidrocarburii de bază:



metilamină metanamină; fenilamina (anilină); α-naftilamina; N-metilanilină; N,N-dimetilanilină

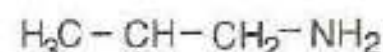
Sărurile aminelor sunt săruri de amoniu substituite cu radicali organici. Sărurile tetrasubstituite se numesc săruri cuaternare de amoniu.



clorură de metilamoniu, clorhidrat de metilamină; clorură de trimetilfenilamoniu

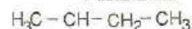
Izomerie

- **de catenă:** $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (1-butanamina (butilamina)) și



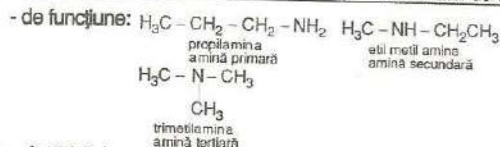
2-metilpropanamina (izobutilamina)

- **de poziție:** $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (1-butanamina) și



2-butanamina

- **de funcțiune:**



Proprietăți fizice

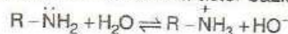
Termenii inferiori din seria aminelor sunt gazoși, cei mijlocii lichizi iar termenii superiori sunt solizi. Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât alcolii.

Aminele inferioare sunt solubile în apă, datorită formării unor legături de hidrogen între moleculele de amine și cele de apă. Solubilitatea scade la termenii superiori.

Proprietăți chimice

1. Bazicitatea aminelor

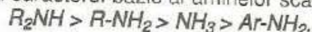
Datorită electronilor neparticipanți ai atomului de azot, în soluție apoasă aminele pot fixa un proton printr-o legătură covalent-coordinativă, manifestând caracter bazic ca și amoniacul:



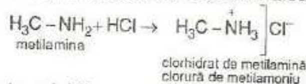
Aminele alifatice sunt baze mai tari decât amoniacul.

Aminele secundare sunt baze mai tari decât aminele terțiare și cele primare.

În general caracterul bazic al aminelor scade în ordinea:



În reacția aminelor cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4) se formează săruri de amoniu solubile în apă din care aminele se pot regenera prin tratare cu hidroxizi alcalini:

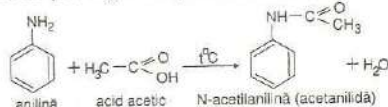


2. **Reacția de alchilare** a aminelor are loc cu derivați halogenați (vezi cap. 21).

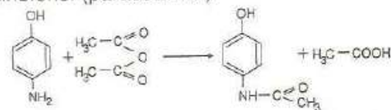
3. **Reacția de acilare** constă în substituția unui atom de hidrogen legat de atomul de azot printr-o grupă acil $R-C{=}O$.

Reacția are loc cu acizi organici, anhidride acide

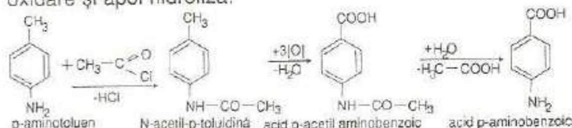
sau cloruri acide și conduce la amine acilate din care aminele se pot regenera prin hidroliză:



Prin reacția p-aminofenolului cu anhidrida acetică se obține p-N-acetilaminofenol (paracetamol):

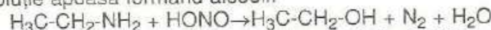


Acilarea servește pentru protejarea grupării amino în reacții de oxidare, nitrare sau bromurare. De exemplu, obținerea acidului p-aminobenzoic (vitamina H') din p-aminotoluen are loc prin protejarea prin acilare a grupării amino, urmată de oxidare și apoi hidroliză:

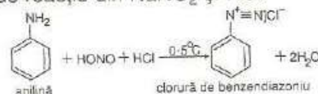


4. Reacția cu acid azotos

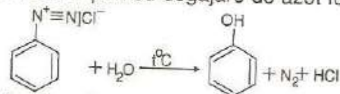
a) **aminele primare alifatice** reacționează la 0-5°C cu HNO_2 în soluție apoasă formând alcooli:



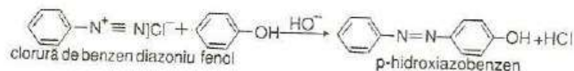
b) **aminele primare aromatice** reacționează la 0-5°C cu HNO_2 în prezența HCl formând săruri de diazoniu stabile în soluție apoasă la 0°C. Acidul azotos necesar se obține în mediul de reacție din $NaNO_2$ și HCl.

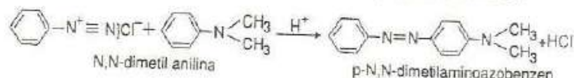


La încălzirea soluţiilor apoase de săruri de diazoniu, acestea se descompun cu degajare de azot formând fenol:



Sărurile de diazoniu pot reacţiona cu fenoli (în mediu bazic) sau cu amine (în mediu acid) formând coloranţi azoici prin reacţii de cuplare:





24. COMPUŞII CARBONILICI

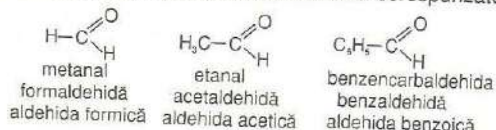
Compuşii carbonilici sunt compuşi organici care conţin în moleculă una sau mai multe grupe carbonil, $>C=O$.

Compuşii care conţin grupa carbonil legată de un radical organic şi de un atom de hidrogen, se numesc **aldehide**.

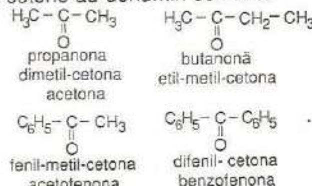
Formula generală: $R-CHO$ (excepţie: formaldehida $H_2C=O$).

Compuşii care conţin grupa carbonil legată de doi radicali organici, identici sau diferiţi, se numesc cetone. Formula generală: $R-CO-R$.

Aldehidele se denumesc prin adăugarea sufixului -al la numele hidrocarburii de bază. Uzual aldehidele se denumesc prin analogie cu acizii carboxilici corespunzători:

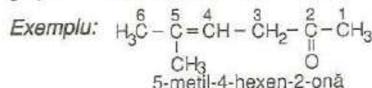


Cetonele se denumesc prin adăugarea sufixului **-onă** la numele hidrocarburii de bază sau din numele celor doi radicali legaţi de grupa carbonil urmat de cuvântul cetonă. Numeroase cetone au denumiri comune:



În catene sau în cicluri poziţia grupării carbonil se notează prin cifre, grupa carbonil având prioritate (la numerotare va avea numărul cel mai mic), faţă de radicali alchil, legături multiple sau grupări funcţionale monovalente (-X, -OH, $-NH_2$, $-NO_2$).

Exemplu:



Aldehidele şi cetonele cu acelaşi număr de atomi de carbon sunt izomeri de poziţie.

Proprietăţi fizice

Formaldehida este gaz, acetaldehida şi acetona sunt lichide. Ceilalţi compuşi carbonilici sunt lichizi sau solizi.

Primii termenii din seria aldehidelor şi cetonelor sunt solubili în apă datorită formării unor legături de hidrogen cu moleculele de apă. Solubilitatea scade odată cu creşterea masei molare.

Multe aldehide şi cetone au un miros plăcut, caracteristic, fiind utilizate în parfumerie (benzaldehida are miros de migdale amare).

Compuşii carbonilici au puncte de fierbere şi de topire mai scăzute decât cele ale alcoolilor şi acizilor cu acelaşi număr de atomi de carbon, deoarece între moleculele acestora se stabilesc legături dipol-dipol mai slabe decât legăturile de

hidrogen prin care sunt asociate moleculele alcoolilor şi acizilor.

Proprietăţi chimice

Grupa carbonil conţine o legătură dublă ($\sigma+\pi$) între un atom de carbon şi un atom de oxigen, ambii în stare de hibridizare sp^2.

Reacţiile caracterisitice compuşilor carbonilici sunt reacţii de adiţie. Aldehidele dau unele reacţii specifice, de oxidare.

1. Reacţii de adiţie

Reactivitatea grupării carbonil în reacţiile de adiţie este mai mare la aldehide decât la cetone şi este mai mare la compuşii alifatici decât la cei aromatici.

$$>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}+\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Z}\longrightarrow -\underset{Z}{\overset{|}{C}}-OH$$

a) **adiţia de hidrogen** la aldehide conduce la alcooli primari; din cetone se obţin alcooli secundari:

$$H_3C-CH=O+H_2\xrightarrow{Ni}H_3C-CH_2-OH$$

acetaldehidă — etanol

$$H_3C-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3+H_2\xrightarrow{Ni}H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

acetona — 2-propanol

b) **adiţia de acid cianhidric** conduce la cianhidrime:

$$H_3C-CH=O+HCN\longrightarrow H_3C-\underset{CN}{\underset{|}{CH}}-OH$$

acetaldehidă — cianhidrina acetaldehidei

c) **adiţia compuşilor organomagnezieni**, RMgX, conduce la produşi de adiţie care prin hidroliză formează alcooli:

$$H-CH=O+H_3C-CH_2-MgCl\longrightarrow H_3C-CH_2-OMgCl\xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O}H_3C-CH_2-OH$$

formaldehidă — clorură de etilmagneziu — etanol (alcool primar)

$$H_3C-CH_2-CH=O+H_3C-MgCl\longrightarrow H_3C-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-OMgCl\xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O}H_3C-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

propionaldehidă (aldehidă) — 2-butanol (alcool secundar)

$$H_3C-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3+H_3C-MgCl\longrightarrow H_3C-\underset{CH_3}{\overset{OMgCl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3\xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O}H_3C-\underset{CH_3}{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

acetonă (cetonă) — 2-metil-2-propanol (alcool terţiar)

2. Reacţii de condensare aldolică şi crotonică

Reacţia de condensare are loc între grupa carbonil a unei molecule de aldehidă sau cetonă (componentă carbonilică, c.c.) şi grupa metil din poziţia α faţă de gruparea carbonil a unei alte molecule (componenta metilenică, c.m.).

Condensarea aldolică constă în adiţia componentei metilenice la legătura dublă $>C=O$ a componentei carbonilice, prin care se formează un compus β-hidroxiderivat (aldol sau cetol):

$$H_3C-CH=O+\overset{H}{\overset{|}{CH_2}}-CH=O\underset{}{\overset{HO^-}{\rightleftharpoons}}H_3C-\overset{OH}{\overset{|\,\beta}{CH}}-\overset{\alpha}{CH_2}-CH=O$$

acetaldehida (c.c.) — acetaldehida (c.m.) — 3-hidroxibutanal (β-hidroxialdehidă)

$$H_3C-CH_2-CH=O+\underset{CH_3}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}}-CH=O\overset{HO^-}{\rightleftharpoons}H_3C-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=O$$

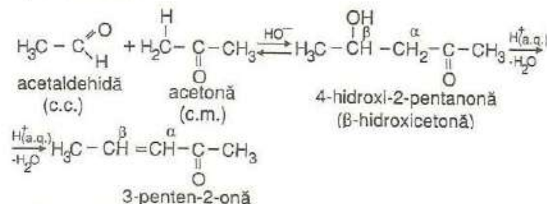
(c.c.) — aldehida propionică (c.m.) — 3-hidroxi-2-metil-pentanal

$$H_3C-\underset{CH_3}{C}=O+\overset{H}{\overset{|}{H_2C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3\overset{HO^-}{\rightleftharpoons}H_3C-\underset{CH_3}{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

acetonă (c.c.) — acetonă (c.m.) — 4-hidroxi-4-metil-2-pentanonă

Observații:
- în cazul condensării compușilor carbonilici diferiți, rolul componentei carbonilice îl va avea compusul mai reactiv;
- există aldehide care pot avea rolul numai de componentă carbonilică: CH_2O, aldehide aromatice, aldehide care nu conțin hidrogen la atomul de carbon din poziția α;
- în funcție de numărul de poziții α din componenta metilenică se pot obține mai mulți produși de condensare (de exemplu în butanonă $H_3C_{\alpha 1}-C(=O)-CH_{2\,\alpha 2}-CH_3$);
- condensările la care participă aldehidele aromatice conduc la produși de condensare crotonică deoarece produșii aldolici sunt instabili.

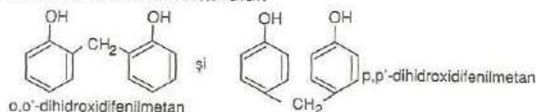
Condensarea crotonică este reacția de condensare cu eliminare de apă între componenta metilenică și componenta carbonilică; decurge în două etape: condensarea aldolică și deshidratarea β-hidroxiderivatului. Se formează un compus α-β nesaturat.



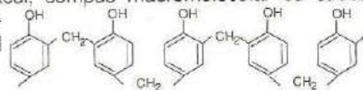
3. Condensarea formaldehidelor cu fenolul

Produșii rezultați (fenoplaste sau rășini fenol-formaldehidice) diferă în funcție de condițiile de lucru:

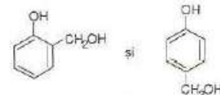
a) **în mediu acid** se formează ca intermediari derivați hidroxilici ai difenilmetanului:



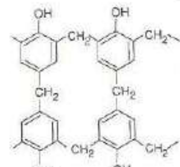
Se obține novolacul, compus macromolecular cu structură filiformă, solid, termoplastic și solubil în alcool;



b) **în mediu bazic** se formează ca intermediari alcooli hidroxibenzilici:

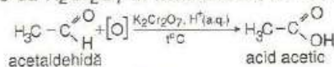


Produsul final de condensare este bachelita, compus macromolecular tridimensio-nal, solid, termorigid, insolubil:

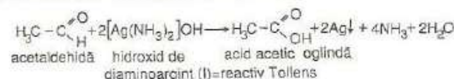


4. **Reacțiile de oxidare** a aldehidelor conduc la acizii carboxilici corespunzători:

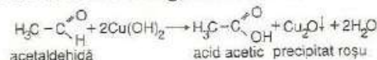
a) **oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid**, la încălzire:



b) **oxidare cu reactiv Tollens**, la încălzire:

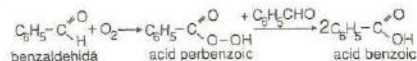


c) **oxidare cu reactiv Fehling**, la încălzire:



Aldehidele aromatice nu se oxidează cu reactiv Fehling.

d) **autooxidare aldehidelor** are loc cu oxigenul din aer:

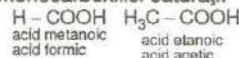


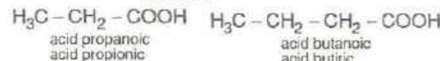
25. ACIZII CARBOXILICI

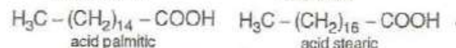
Acizii carboxilici sunt compuşi organici care conţin în moleculă una sau mai multe grupări carboxil, $-C^{\nearrow O}_{\searrow OH}$.

Formula generală a acizilor monocarboxilici: **R-COOH**; unde R este un radical de hidrocarbură. Acizii monocarboxilici alifatici se denumesc prin adăugarea terminaţiei -oic la numele hidrocarburii de bază. Numeroşi acizi au denumiri comune.

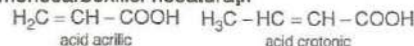
- **acizi monocarboxilici saturaţi:**

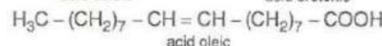




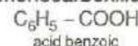


- **acizi monocarboxilici nesaturaţi:**

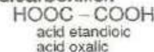


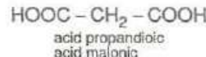


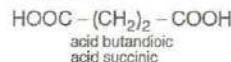
- **acizi monocarboxilici aromatici:**

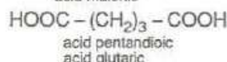


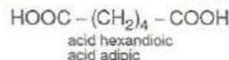
- **acizi dicarboxilici:**





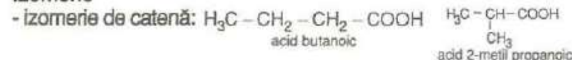




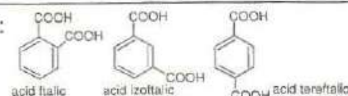


Izomerie

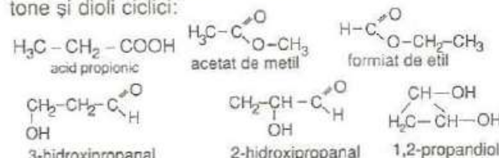
- **izomerie de catenă:**



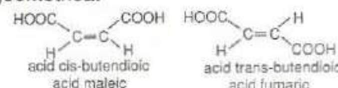
- **izomerie de poziţie:**



- **izomerie de funcţiune** cu esterii, hidroxialdehide, hidroxicetone şi dioli ciclici:



- **izomerie geometrică:**



Proprietăţi fizice

Acizii inferiori sunt lichizi, cei superiori şi cei aromatici sunt solizi.

Punctele de fierbere cresc odată cu creşterea nuămrului de atomi de carbon din molecule. Acizii carboxilici au puncte de fierbere mai mari decât alcooli şi compuşii carbonilici cu acelaşi număr de atomi de carbon, datorită asocierii moleculelor de acizi prin legături de hidrogen ca dimeri.

Acizii carboxilici inferiori sunt solubili în apă, deoarece mo-leculele de acizi formează legături de hidrogen cu moleculele de apă. Solubilitatea scade cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă. Acizii superiori sunt solubili în solvenţi organici.

Acidul benzoic sublimează. Acidul formic şi acidul acetic au miros înţepător. Acidul acetic de concentraţie 99,5% la temperatura de 16,6°C cristalizează (acid acetic glacial).

Proprietăţi chimice

1. Caracterul acid

În soluţie apoasă, acizii carboxilici ionizează formând ioni carboxilat şi ioni hidroniu:

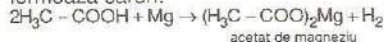


$$R\text{-}COOH + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}COO^- + H_3O^+$$

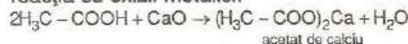
Caracterul acid scade cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă. Acizii dicarboxilici sunt mai tari decât acizii monocarboxilici.

2. Reacţii comune cu acizii anorganici

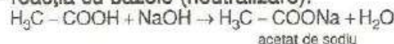
- **reacţia cu metalele active** are loc cu degajare de H_2; se formează săruri:



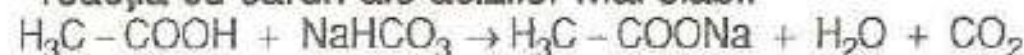
- **reacţia cu oxizii metalici:**



- **reacţia cu bazele (neutralizare):**



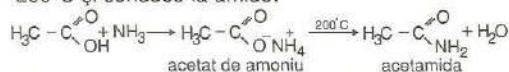
- **reacţia cu săruri ale acizilor mai slabi:**



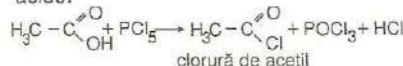
3. Reacţii de formare a derivaţilor funcţionali

a) **Reacţia de esterificare cu alcooli** conduce la esteri (vezi cap. 22 Alcooli);

b) **Reacţia cu NH_3, amine primare şi secundare** are loc la 200°C şi conduce la amide:



c) **Reacţia cu pentaclorura de fosfor (PCl_5)** conduce la cloruri acide:

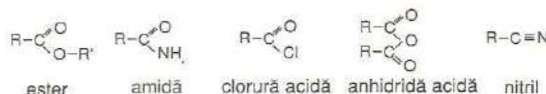


d) **Reacţii cu formare de anhidride:**

Acizii 1,4 dicarboxilici formează anhidride la încălzire prin eliminarea unei molecule de apă:

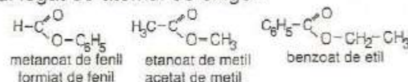
26. DERIVAŢI FUNCŢIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Formulele generale ale derivaţilor funcţionali ai acizilor carboxilici:

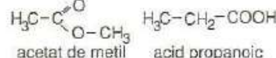


Derivaţii funcţionali ai acizilor carboxilici au proprietatea generală, comună, de a forma prin reacţia de hidroliză acidul corespunzător.

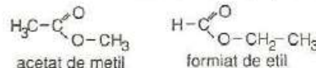
<u>Esterii</u> se denumesc prin înlocuirea sufixului **-oic**, din numele acidului cu sufixul -oat, la care se adaugă numele radicalului legat de atomul de oxigen.



Esterii prezintă izomerie
- de funcţiune cu acizii:



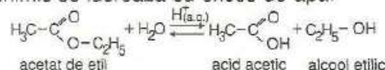
- de compensaţie:



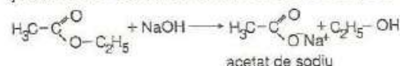
Esterii sunt substanţe lichide sau solide, solubile în solvenţi organici, insolubile în apă. Esterii inferiori au miros plăcut de fructe sau flori. Mulţi esteri se utilizează în parfumerie sau ca esenţe alimentare.

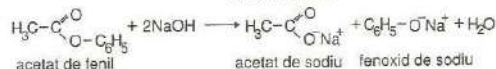
Reacţia de hidroliză a esterilor

a) **în mediu acid**, hidroliza esterilor este reacţia inversă reacţiei de esterificare. Pentru deplasarea echilibrului chimic se lucrează cu exces de apă.



b) în mediu bazic, hidroliza esterilor este o reacție inversibilă și conduce la sarea acidului și alcool (sau fenoxid):



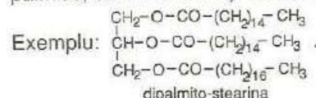


***Grăsimile** sunt amestecuri naturale ce conțin gliceride și cantități mici de ceruri, coloranți, proteine, vitamine și acizi grași liberi.*

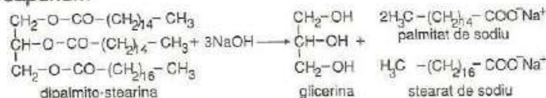
Gliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizi grași (acizi monocarboxilici cu catenă liniară și număr par de atomi de carbon de la C_4-C_{18}, mai rar cu C_{20}-C_{24}).

Acizi grași cel mai des întâlniți în gliceride sunt: acidul palmitic, acidul stearic și acidul oleic.

Exemplu:



Principala proprietate chimică a grasimilor este reacția de hidroliză în mediu bazic (saponificare) în urma căreia se obține glicerina și săruri de sodiu ale acizilor grași numite **săpunuri**:



În soluție apoasă diluată săpunurile sunt ionizate ($R\text{-}COO^-Na^+$). Săpunurile se caracterizează prin faptul că au catene hidrocarbonate lungi hidrofobe care au la capăt o grupă carboxil (parte hidrofilă).

Capacitatea de spălare a săpunului se explică prin orientarea particulelor de săpun cu partea hidrofobă spre suprafața nemiscibilă cu apa (de exemplu uleiul dintr-o pată) și cu grupa

carboxil spre apă. La agitare lichidul nemiscibil cu apa se transformă în picături mici ce se împrăștie în soluția de săpun.

Săpunurile de sodiu ale acizilor grași sunt biodegradabile.

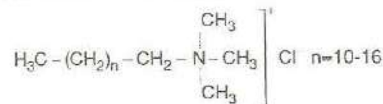
Detergenții sunt compuși organici de sinteză, cu structură asemănătoare cu cea a săpunurilor, cu proprietăți tensioactive, prezentând ca și săpunurile capacitate de spălare.

Tipuri de detergenți:

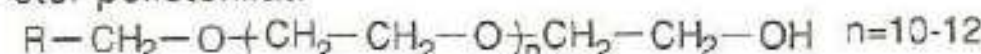
- **detergenți anionici:**
  - sare de acid alchil-sulfonic: $H_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}SO_3^-Na^+$ n=10-16
  - sulfați de alchil: $H_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3^-Na^+$ n=10-16
  - sare de acid alchil-aril-sulfonic:



- **detergenți cationici**
  - clorură de trimetil alchil amoniu:

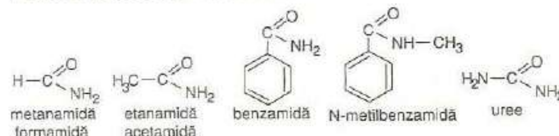


- **detergenți neionici:**
  - eter polietoxilat:

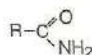
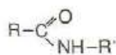
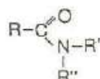


Detergenți care conțin catene liniare sunt biodegradabili. Puterea de spălare este mai mare decât a săpunurilor.

<u>Amidele</u> se denumesc prin adăugarea sufixului **-amidă** la numele hidrocarburii de bază.



Formule generale:

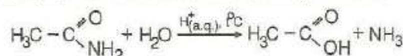
amidă primară amidă N-monosubstituită amidă N,N-disubstituită

Proprietăți fizice ale amidelor

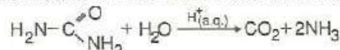
Formamida și dimetilformamida sunt lichide, termeni superiori sunt solide cristalizate. Amidele acidului formic sunt solubile în apă rece, termenii superiori sunt solubili în apă caldă și alcool.

Punctele de fierbere ale amidelor sunt mai mici decât ale acizilor corespunzători, deoarece legăturile de hidrogen dintre moleculele de amidă sunt mai slabe.

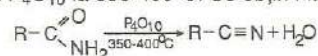
1. **Reacția de hidroliză a amidelor** are loc în mediu acid sau bazic, la cald, și conduce la acidul corespunzător:



Ureea hidrolizează în mediu acid sau enzimatic (ureează):



2. **Reacția de deshidratare a amidelor primare** are loc în prezența P_4O_{10} la 350-400°C. Se obțin nitrili:



27. AMINOACIZI

Aminoacizi sunt compuși organici cu funcțiuni mixte care conțin în moleculă grupa carboxil și grupa amino.

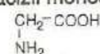
Aminoacizii naturali sunt α-aminoacizi sintetizați de organismele animale și vegetale și care intră în compoziția proteinelor.

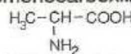
Formula generală a α-aminoacizilor este R−CH(NH₂)−COOH.

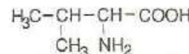
Aminoacizii se denumesc prin adăugarea prefixului **amino** la numele acidului carboxilic cu același număr de atomi de carbon, precizând poziția grupării amino față de gruparea carboxil. Aminoacizii au și denumiri uzuale preluate din biochimie.

După numărul grupărilor funcționale și prezența eventuală a altor grupări în moleculă, aminoacizii se clasifică:

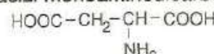
- **acizii monoaminomonocarboxilici:**

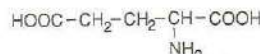

acid aminoacetic (glicocol, glicina)


acid 2-aminopropanoic (α-alanina)

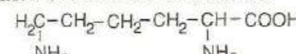

acid 2-amino-3-metil butanoic (valina)

- **acizi monoaminodicarboxilici:**

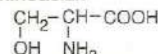

acid 2-amino-butandioic
acid asparagic


acid 2-aminopentandioic
acid glutamic

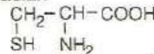
- **acizi diaminomonocarboxilici:**


acid 2,6-diaminohexanoic (lisina)

- **hidroxiaminoacizi:**

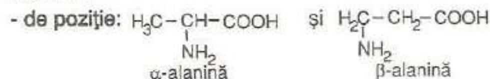

acid 2-amino-3-hidroxipropanoic (serina)

- **tioaminoacizi:**

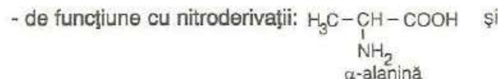

acid 2-amino-3-tiopropanoic (cisteina)

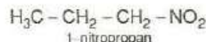
Izomerie

- **de poziție:**

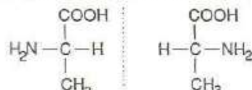


- **de funcțiune cu nitroderivații:**





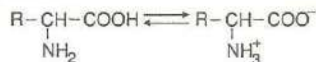
- **optică:** α-aminoacizii conțin un atom de carbon asimetric (excepție: glicocol); ca urmare fiecare α-aminoacid există sub forma a doi enantiomeri.



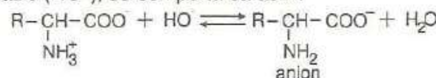
Aminoacizii care au în formula de proiecție grupa amino în stânga aparțin seriei L. Toți α-aminoacizii naturali aparțin seriei L.

Proprietăți fizico-chimice

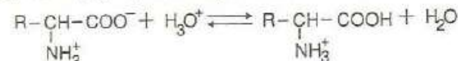
Aminoacizii sunt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire mai mari de 250°C, ușor solubile în apă, greu solubile în solvenți organici. În stare cristalină aminoacizii au structură de amfion:



Datorită structurii de amfion, aminoacizii au caracter amfoter:
- în mediu bazic (HO^-), se comportă ca acizi:



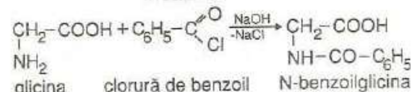
- în mediu acid (H_3O^+) se comportă ca baze:



Soluțiile de aminoacizi se folosesc ca soluții tampon deorece la adăugarea unor cantități limitate de acid sau bază, pH-ul variază în limite restrânse.

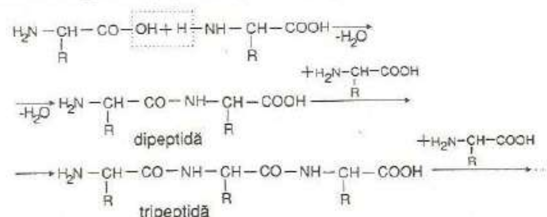
Grupele amino și carboxil, din moleculele de aminoacizi, prezintă reacțiile specifice (grupa - COOH dă reacții cu PCl_5, reacții de esterificare; grupa - NH_2 dă reacții de acilare, alchilare, etc.).

Reacția de acilare are loc cu cloruri acide în mediu bazic, la încălzire:



Reacția de condensare

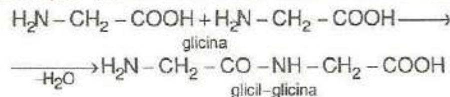
Prin eliminarea unei molecule de apă între grupa -COOH a unei molecule de aminoacid și grupa $-NH_2$ a altei molecule se formează o dipeptidă care conține o legătură de tip amidic numită legătură peptidică (-CO-NH-).



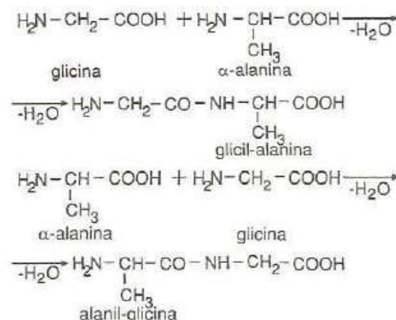
Prin reacții de policondensare se pot obține polipeptide (din 10-50 molecule de α-aminoacizi) sau proteine (50-10.000 molecule de α-aminoacizi).

După natura α-aminoacizilor peptidele se clasifică:

- **peptide simple** - provin din molecule identice de α-aminoacid.



- **peptide mixte** - provin din molecule diferite de α-aminoacizi:



Prin hidroliză totală a peptidelor şi proteinelor se obţin α-aminoacizii componenţi.

28. PROTEINE

Proteinele sunt compuşi macromoleculari naturali formaţi de α-aminopacizi legaţi prin legături peptidice. Proteinele sunt componente de bază ale materiei vii, de o importanţă excepţională.

Clasificarea proteinelor.

- **după solubilitatea în apă şi în soluţii de electroliţi:**
  - proteine solubile (globulare): albumine (ouă), gluteina (grâu), etc., hemoglobina (sânge), etc.
  - proteine insolubile (fibroase): colagen (piele), keratina (păr, unghii, coarne, copite, pene), fibroina (mătasea naturală).

- **după comportarea la hidroliză:**
  - proteine, care la hidroliză formează numai α-aminoacizi.
  - proteide, care la hidroliză formează α-aminoacizi şi o altă substanţă : caseina (lapte), viteline (ou), etc.

Structura proteinelor este determinată de natura şi succesiunea α-aminoacizilor în catena polipeptidică precum şi de interacţiile intramoleculare şi intermoleculare dintre grupele funcţionale şi radicalii aminoacizilor.

Proteinele prezintă fenomenul de denaturare sub acţiunea unor agenţi fizici (căldură, radiaţii, ultrasunete) sau chimice (acizi, baze, săruri, solvenţi organici). Denaturarea constă în modificarea formei spaţiale a macromoleculelor proteinelor prin afectarea unor legături intermoleculare.

Reacţii de identificare a proteinelor:

- **reacţia biuretului:** la tratarea unei soluţii alcaline de proteină cu soluţie diluată de $CuSO_4$ se formează o coloraţie albastru-violet;
- **reacţia xantoproteică:** la tratarea proteinelor cu HNO_3 concentrat se formează o coloraţie galbenă care se intensifică la adăugare de bază.

29. ZAHARIDE

Zaharidele se mai numesc şi hidraţi de carbon (deoarece au formula generală $C_mH_{2n}O_n$ în care raportul atomilor H:O=2:1 ca şi în molecula de apă) sau glucide (datorită gustului dulce pe care multe zaharide îl au: glucoza, fructoza, zaharoza, etc.).

Zaharidele se formează în plantele verzi ca produşi ai procesului de fotosinteză.

După comportarea în reacţiile de hidroliză (acidă sau enzimatică), zaharidele se clasifică:

- **monozaharide** - nu hidrolizează;
- **oligozaharide** - formează prin hidroliză până la zece molecule de monozaharide;
- **polizaharide** - formează prin hidroliză mai multe molecule de monozaharide.

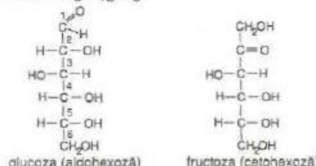
29.1. Monozaharide

Monozaharidele sunt compuşi organici cu funcţiuni mixte ce conţin în moleculă o grupă funcţională carbonil şi două sau mai multe grupări funcţionale hidroxil grefate pe o catenă normală, saturată.

Monozaharidele se clasifică:

- după natura grupării carbonil în aldoze şi cetoze;
- după numărul de atomi de carbon în trioze, tetroze, pentoze, hexoze, heptoze.

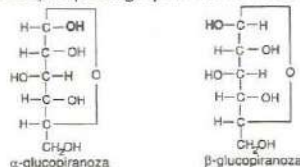
Cele mai răspândite monozaharide sunt glucoza şi fructoza, cu formula $C_6H_{12}O_6$.



glucoza (aldohexoză) fructoza (cetohexoză)

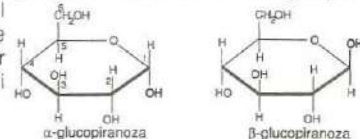
Toate monozaharidele cu 5, 6 sau mai mulţi atomi de carbon se găsesc sub formă de semiacetali ciclici, mai stabili decât formele aciclice.

În glucoză grupa aldehidică se află în apropiere spaţială cu grupa hidroxil din poziţia 5. Prin formarea semiacetalilor ciclici apare la atomul C_1 o grupare hidroxil numită hidroxil glicozidic. În funcţie de orientarea grupării hidroxid glicozidic se deosebesc: anomerul α (stereoizomerul în care gruparea hidroxil glicozidic are aceeaşi orientare cu gruparea hidroxil de la C_4) şi anomerul β (stereoizomerul în care gruparea hidroxil glicozidic este orientată în direcţia opusă grupării hidroxil de la C_4):



α-glucopiranoza β-glucopiranoza

În formulele de perspectivă, ciclul piranozic (de cinci atomi de carbon şi unul de oxigen) este descris de un hexagon perpendicular pe planul hârtiei (legăturile dinspre observator sunt desenate cu linii îngroşate):



α-glucopiranoza β-glucopiranoza

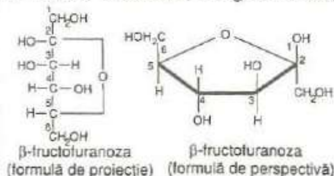
Grupele hidroxil care în formulele de proiecţie sunt orientate spre dreapta se scriu sub planul ciclului iar cele orientate spre stânga se scriu deasupra planului ciclului.

În soluţie apoasă se stabileşte un echilibru între cei doi anomeri, care pot trece unul în celălalt prin intermediul formei aciclice. Fenomenul se numeşte mutarotaţie.

Fructoza liberă are ciclu piranozic dar în dizaharida ei cu glucoza se află în formă furanozică (ciclu de patru atomi de carbon şi unul de oxigen).

Proprietăţi fizice

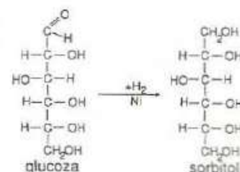
Glucoza şi fructoza sunt solide, cristaline, cu gust dulce, solubile în apă, insolubile în solvenţi organici. Fructoza este cea mai dulce monozaharidă, iar glucoza are 75% din puterea de îndulcire a fructozei. La încălzire se descompun.



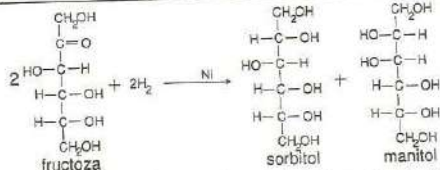
β-fructofuranoza (formulă de proiecţie) β-fructofuranoza (formulă de perspectivă)

Proprietăţi chimice

1. **Reacţia de reducere** are loc cu H_2 în prezenţă de Ni drept catalizator şi conduce la hexitoli:

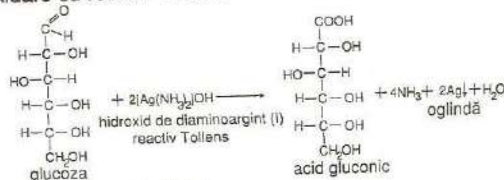


glucoza sorbitol

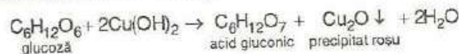


2. Reacția de oxidare a glucozei. Glucoza manifestă, ca și aldehidele, caracter reducător.

a) oxidare cu reactiv Tollens:



b) oxidare cu reactiv Fehling:



$$C_6H_{12}O_6 + 2Cu(OH)_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7 + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

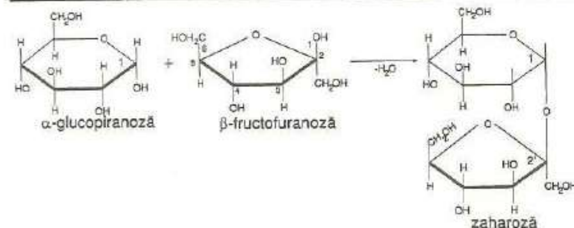
glucoză; acid gluconic; precipitat roșu

29.2. Dizaharide

Dizaharidele rezultă prin condensarea a două molecule de monozaharidă cu eliminarea unei molecule de apă:

- între două grupări hidroxil glicozidic, când rezultă dizaharide nereducătoare ce conțin o legătură dicarbonilică;
- între o grupă hidroxil glicozidic a unei molecule și o grupă hidroxil alcoolic de la atomul C_4 al celeilalte mole-cule de monozaharidă, când rezultă dizaharide reducătoare ce conțin o legătură monocarbonilică.

Zaharoza are formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ și formează la hidroliză un amestec echimolecular de α-glucopiranoza și β-fructofuranoză. Zaharoza nu prezintă proprietăți reducătoare, deci conține o legătură dicarboxilică 1-2'.



29.3. Polizaharide

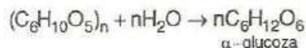
În polizaharide resturile de monozaharide sunt unite prin legături α-glicozidice sau β-gliozidice.

Amidonul nu este o substanță unitară ci este format din două polizaharide: amiloză și amilopectină.

Amidonul este o pulbere albă, insolubilă în apă rece.

Prin hidroliza totală a amidonului în prezență de acizi sau enzime se obține α-glucoză:

Componente	Amiloză	Amilopectină
Formulă	$(C_6H_{10}O_5)_n$, n=300-1200	$(C_6H_{10}O_5)_n$, n=6000-36000
Pondere în amidon	10-20%, formează miezul granulei	80-90%, formează învelișul granulei
Structură	macromoleculă filiformă eli-coidală alcătuită din resturi de α-glucoză legate 1-4	macromoleculă ramificată alcătuită din resturi de α-glu-coză legate 1-4 și 1-6
Solubilitate	Solubilă în apă caldă	Insolubilă în apă caldă
Reacția cu iodul	Colorație albastră	Colorație slabă purpurie

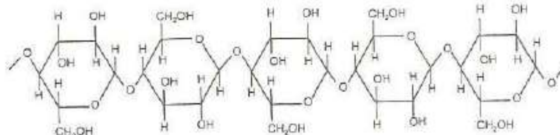


$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

α-glucoza

În reacție cu iodul, amidonul dă o colorație albastră.

Celuloza este foarte răspândită în regnul vegetal, asigurând, împreună cu alte substanţe rezistenţa mecanică a plantelor. Celuloza are formula $(C_6H_{10}O_5)n$ unde n=300-3300, este alcătuită din resturi de β-glucoză legate în poziţiile 1-4 şi prezintă o structură filiformă. Fiecare rest de β-glucoză conţine trei grupe hidroxil cu reactivitate normală. Între grupările hidroxil se formează numeroase legături de hidrogen intermoleculare care împachetează strâns lanţurile macromoleculare şi conferă o structură macroscopică de fir.



Celuloza este solidă, amorfă, de culoare albă, insolubilă în apă sau solvenţi organici dar solubilă în reactiv Schweitzer: $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (hidroxid de tetraminocupru II).

Prin tratarea celulozei cu o soluţie concentrată de NaOH se formează combinaţii de tip alcoxid: alcaliceluloze care reacţionează cu CS_2 formând o masă vâscoasă numită vâscoză. La trecerea soluţiei de vâscoză prin orificii fine într-o baie de H_2SO_4 se obţine celuloza regenerată sub forma unui fir continuu (mătase-vâscoză). La trecerea soluţiei de vâscoză printr-o fantă fină în baie de H_2SO_4 şi glicerină se obţine celofanul.

Prin tratarea celulozei cu amestec nitrant (HNO_3 şi H_2SO_4) se obţin nitraţi de celuloză, esteri ai acidului azotic. Produsul ce conţine 12% azot, numit fulmicoton, se foloseşte la fabricarea pulberii fără fum, iar cel cu 10% azot, numit colodiu, este utilizat la fabricarea celuloidului. Nitraţii de celuloză cu un conţinut mai mic de azot sunt utilizaţi pentru obţinerea lacurilor nitrocelulozice.

O mare cantitate de celuloză, existentă în lemn, paie şi stuf, se foloseşte la fabricarea hârtiei.

Bibliografie:

1. Andruh M., L. Chiru, L. Cojocaru, M. Ivanov, *Chimie - manual pentru clasa a X-a*, Editura ALL Educational, Bucureşti 2000.
2. Avram M., *Chimie organică*, vol. I şi II, Editura Zecasin, Bucureşti 1999.
3. Baciu I. , D. Bogdan, G. Loloiu, *Chimie - manual pentru clasa a XII-a*, Editura ALL Educational, Bucureşti 2002.
4. Fătu S., I. Baciu, D. Bogdan, *Chimie - manual pentru clasa a X-a*, Editura ALL Educational, Bucureşti 2001.
5. Loloiu G., I. Baciu, D. Bogdan, *Chimie - manual pentru clasa a XI-a*, Editura ALL Educational, Bucureşti 2001.
6. Neniţescu C.D., *Chimie generală*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti 1972.
7. Neniţescu C.D, *Chimie organică*, vol. I şi II, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti 1980.
8. Petrescu O., G. Dobrescu, *Chimie - manual pentru clasa a IX-a*, Editura Didactică şi pedagogică - C.N.I. Coresi, Bucureşti, 1999.
9. Vlădescu L., L. Chiru, *Chimie - manual pentru clasa a IX-a*, Editura ALL Educational, Bucureşti, 1999.

*** *Curriculum Naţional. Seria Liceu. Programe şcolare pentru clasele a IX-a XII-a*, M. E. C., C. N. C., Tipogrup Press, Buzău, 2001.

Cuprins



TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Notarea recomandată de IUPAC din 1986 — 8(VIIIB) — Notarea folosită înainte de 1986

26 — Număr atomic
Fe — Simbol (stare solidă, lichidă, [illegible])
55,85 — Masa atomică

A
D
A

Perioada	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4(IVB)	5(VB)	6(VIB)	7(VIIB)	8(VIIIB)	9(VIIIB)	10(VIIIB)	11(IB)	12(IIB)	13(IIIA)	14(IVA)	15(VA)	16(VIA)	17(VIIA)	18(VIIIA)
	[illegible]																	2 He 4,003
	[illegible]	[illegible]											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
	[illegible]	[illegible]											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
	[illegible]	[illegible]	[illegible] c ,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57-71 La-Lu	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 Rn 222,0
7	87 Fr 223,0	88 Ra 226,0	89-103 Ac-Lr	104 Rf 261,0	105 Db 260,0	106 Sg 263,0	107 Bh 261,0	108 Hs 265,0	109 Mt 266,0	110 Ds 271	111 Rg 272	112 Cn 277						

Metale ← | → Nemetale

Lantanoide	57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
Actinoide	89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 252,1	99 Es 252,1	100 Fm 257,1	101 Md 256,1	102 No 259,1	103 Lr 260,1




ISBN 978-606-590-018-9

www.booklet.ro